ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 12 AVRIL 1939.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE BÉHAL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 31 mars 1939, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **GUSTAVE ROUSSY** pour occuper dans la Section des Académiciens libres la place vacante par le décès de M. *P. Helbronner*.

Il est donné lecture de ce décret.

MICROBIOLOGIE. — *Sur les facteurs adjuvants de la vaccination.* Note [1] de M. **HENRI VALLÉE**.

On ne saurait contester que l'attention des chercheurs ait été retenue bien davantage par les qualités intrinsèques des antigènes que par les propriétés propres aux excipients, aux véhicules, de ceux-ci. Cependant, dès 1911 et en 1924 [2], en l'espèce de la prévention des infections chroniques, j'insistais sur l'importance de l'irrésorbabilité des antigènes. Après une première application à la prémunisation de la tuberculose, je réalisais, avec P. Rinjard, l'utilisation de ce principe dans la prévention de la paratuberculose bovine (maladie de Johne). Je conseillais aussi son extension à la prémunisation contre les brucelloses, réalisée depuis par Velu et Zottner et par C. Dubois. Divers chercheurs, parmi lesquels Saënz,

---

[1] Séance du 3 avril 1939.

[2] *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 152, et *Revue Gén. de Méd. vétér.*, 33, 1924, 15 janvier, p. 1.

N. Rist, ont aussi utilisé ce principe pour d'intéressantes études sur la tuberculose.

Partant de notions bien différentes et d'un tout autre point de vue, s'appliquant non plus à la prémunition, mais à la vaccination active, G. Ramon et ses collaborateurs ont fait connaître ([3]) une série de remarquables études sur les facteurs adjuvants de l'immunisation. Ces travaux retiennent aujourd'hui, à juste titre, l'intérêt des chercheurs.

Je désire montrer, en utilisant un cas très spécial, qu'il est des vaccins qui, pour une part, sont redevables de leur efficacité non point seulement à l'antigène qui les constitue, mais aussi aux éléments divers qui s'y trouvent spontanément associés, du fait même des conditions de leur obtention.

Ainsi que nous l'avons établi en 1913, E. Leclainche et moi ([4]), il est possible de préparer un vaccin efficace et inoffensif contre le charbon symptomatique en cultivant son agent spécifique en milieu et à température dysgénésiques. Si l'atténuation totale du germe, alors qu'elle est obtenue, demeure fixe et utilisable au titre vaccinal, il est permis d'estimer que les modifications physico-chimiques, apparues, sans intervention aucune, dans le milieu de culture, du fait du développement microbien, contribuent pour une part à la valeur immunisante de l'antigène.

Obtenue en bouillon de foie, peptoné et glucosé, en présence de carbonate de chaux, la culture de la souche immunisante une fois achevée se révèle d'une acidité marquée (pH 5,5-6). Cette acidité procède de la désintégration du milieu cultural et du glucose, avec formation, principalement, d'acide butyrique, d'acide lactique et dégagement abondant d'acide carbonique. L'attaque du carbonate de chaux par ces acides donne lieu à la formation de sels de calcium dont la solubilité varie selon les conditions momentanées du milieu. Une sédimentation des sels calcaires insolubles s'opère enfin, à laquelle s'associe le dépôt de corps microbiens, à divers stades de sporulation ou de dissociation, celui aussi de floculats complexes.

Comment douter, à la lumière de nos connaissances sur la pathogénie des infections à anaérobies sporogènes et sur les facteurs adjuvants de l'immunisation, que l'acidité de la culture avirulente et sporulée obtenue et la présence dans son véhicule de particules solides des divers ordres sus-indiqués

---

([3]) *Revue d'Immunologie*, 4, 1935, p. 5, avec bibliographie de ses travaux antérieurs.

([4]) *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 989.

jouent un rôle important dans l'élaboration de l'immunité conférée par le vaccin?

En soumettant celui-ci, pour en séparer les divers éléments, à des centrifugations totales ou fractionnées et à des lavages à l'eau physiologique stérile neutre, il doit être possible d'apprécier respectivement la valeur immunisante de l'élément microbien considéré isolément ou associé aux facteurs accessoires que représentent ses sécrétions, l'acidité du véhicule et les corpuscules sédimentaires qui l'accompagnent.

Avec l'assistance de M. Maurice Vallée, j'ai donc étudié la valeur immunisante d'un même vaccin anti-symptomatique, soit intégral, soit ramené à ses seuls constituants microbiens lavés en solution stérile neutre. Des lots de cobayes de dix têtes sont ainsi inoculés à la dose de 1^{cm^3}. On éprouve leur immunité, quinze jours plus tard, par inoculation sous-cutanée de 0,25 à $0^{cm^3},50$ d'une culture de *Cl. Chauvœi* déjà maintes fois éprouvée et bien titrée. La valeur immunisante de chaque préparation est appréciée d'après le nombre des sujets éprouvés qui demeurent totalement indemnes et d'après la gravité des accidents que présentent les animaux qui bénéficient d'une immunité moins complète. On constate ainsi qu'un vaccin neutralisé, lavé, ou dépourvu de tous sédiments, réduit à son seul constituant microbien avirulent, ne protège, selon les lots, qu'une proportion de 60 à 75 pour 100 des cobayes éprouvés, tandis que le même vaccin employé avec toutes ses qualités normales d'acidité et ses sédiments insolubles protège la totalité des sujets vaccinés.

Ainsi se trouvent confirmées mes constatations anciennes sur le rôle des particules irrésorbables des antigènes et, une fois de plus, l'ensemble des travaux de G. Ramon et de ses collaborateurs sur les facteurs adjuvants de la vaccination. Les actions qu'exercent, sur les tissus du vacciné et la phagocytose, l'acidité du vaccin et ses sédiments insolubles de divers ordres sont un appoint essentiel pour sa valeur immunisante.

M. Selman A. Waksman fait hommage à l'Académie de plusieurs Mémoires, écrits en commun avec divers collaborateurs, touchant la *Microbiologie* et la *Science du sol.*

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre des Affaires Étrangères** prie M. le Président de l'Académie de lui faire savoir si, conformément à l'article 4 de la Convention du Mètre, il accepterait de présider les séances de la *Neuvième Conférence générale des Poids et Mesures*, au mois d'octobre 1939 et, dans le cas contraire, lui demande de vouloir bien désigner le Membre de l'Académie qui lui paraîtrait qualifié pour assumer cette présidence.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. *La Via Claudia Augusta altinate*.

L'**Académie Royale des Sciences de Suède** invite l'Académie à se faire représenter à la célébration du *Bicentenaire de sa fondation*, les 23, 24 et 25 septembre 1939.

MÉCANIQUE. — *Sur le problème de la mesure précise des traînées.* Note (1) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, transmise par M. Henri Villat.

1. Pour peser exactement l'une des six composantes du torseur des forces appliquées à un solide Σ, on peut chercher à l'isoler cinématiquement en réalisant le déplacement à un paramètre correspondant. Ce sera, pour une composante de la somme, la translation de même direction Ox.

Le déplacement plan de la bielle d'un système à trois barres peut être en principe rendu tangent à une translation suivant Ox en un *point* : le zéro, pour lequel les manivelles seront parallèles.

2. L'équation de l'équilibre de Σ s'obtient en annulant l'expression du travail élémentaire. Nous l'écrivons, avec les notations classiques et dans

(1) Séance du 3 avril 1939.

le cas particulier du déplacement plan parallèle à $x\mathrm{O}z$,

$$(1) \qquad \frac{d\mathrm{W}}{dx} = \mathrm{X} + \mathrm{Z}\frac{dz}{dx} + \mathrm{M}\frac{dj}{dx} = 0.$$

Pour peser la composante cherchée, on lui oppose une force connue de même direction $\mathrm{O}x$, qui équilibre la balance, et l'on écrit $\mathrm{X} = 0$, ce qui met en évidence l'erreur due à l'imperfection du déplacement réalisé (déplacement transversal dz/dx et rotation dj/dx non nuls) :

$$(2) \qquad \Delta\mathrm{X} = \mathrm{Z}\frac{dz}{dx} + \mathrm{M}\frac{dj}{dx}.$$

Pour la réduire, il faut réduire soit les dz/dx et dj/dx, c'est-à-dire tendre vers la translation suivant $\mathrm{O}x$; soit les Z et M par une compensation qui équivaut à une pesée plus ou moins approchée de ces composantes.

En fait, les valeurs de X, Z et M qui interviennent dans le calcul de $\Delta\mathrm{X}$ sont également susceptibles d'erreurs dont il faut tenir compte (erreurs de tarage, d'interaction, ou de variation de l'incidence j, par exemple).

Le travail élémentaire étant fonction du seul paramètre x du déplacement, $d\mathrm{W}/dx$ peut être développé, au voisinage du zéro, en série de $x = \Delta x$. Le terme $f_1\,\Delta x$ représente (les suivants étant négligés) l'erreur $\Delta_1\mathrm{X}$ consécutive à l'erreur Δx de remise à zéro de la balance. Or, pour que l'équilibre soit stable, il est nécessaire d'avoir $f_1 < 0$. En d'autres termes, s'imposer à priori le couple de valeurs $\Delta_1\mathrm{X}$ et Δx qui caractérise l'erreur opératoire, c'est s'imposer la valeur maxima f_1 du coefficient de rappel de la balance.

3. On peut obtenir des développements des dz/dx et dj/dx du trois-barres général en utilisant le paramètre dx' qui représente la projection commune des déplacements des points de la bielle sur elle-même.

On peut ainsi retrouver déductivement les solutions optima du trois-barres de Watt (dz/dx négligeable) et du parallélogramme (dj/dx nul) qui éliminent respectivement les composantes Z et M. Par contre, on montre qu'il sera pratiquement nécessaire de compenser M dans le premier cas et Z dans le deuxième. En d'autres termes, une balance de traînée à trois barres devra être en même temps capable de peser soit le moment (trois barres de Watt) soit la portance (parallélogramme).

En fait, la veine d'un tunnel n'est jamais parfaitement horizontale, et l'on doit tenir compte de son inclinaison. On peut alors se proposer soit de peser directement la traînée, ce qui imposera un tarage de l'influence

du poids; soit de peser simultanément les composantes horizontale et verticale du torseur des forces, et de faire ensuite une rotation d'axes. Le trois-barres précédemment défini conduit obligatoirement à la première solution, alors que le parallélogramme autorise la deuxième.

En d'autres termes, on peut baser une balance de traînée de précision sur le principe du trois-barres de Watt ou du parallélogramme. En raison de l'inclinaison inévitable de la veine, on s'impose, dans le premier cas, les deux tarages du moment et de la projection du poids; dans le deuxième, la seule compensation des forces verticales, dont une pesée faite sur une balance vulgaire permettra de séparer la portance. Il est alors clair que le principe de la balance-parallélogramme est le plus séduisant des deux.

Les équations du trois-barres général permettent aussi d'étudier l'influence des imperfections de réalisation. La plus grave d'entre elles concerne la longueur de la bielle CD, et cause, soit un déplacement transversal avec le trois-barres de Watt, soit une rotation avec le parallélogramme, qui, étant d'ordre zéro, font intervenir d'une manière permanente les composantes non compensées.

La longueur de CD peut être réglée statiquement (en même temps que le zéro) avec la même précision dans les deux cas : on amène successivement les deux manivelles parallèlement à Oz en tarant l'influence d'une même charge placée en C et D. Mais l'erreur résultante se trouve être plus petite dans le cas du parallélogramme, du fait de la valeur numérique de la composante M en cause. Cet avantage s'accentue si l'on règle géométriquement la longueur de CD, car c'est avec le parallélogramme seul qu'elle est obtenue par reproduction directe de la base AB.

4. En résumé, notre étude concerne les balances rigides de traînée à un paramètre. Nous avons indiqué les causes de l'erreur commise, et expliqué pourquoi, parmi les divers quadrilatères articulés, le parallélogramme laisse espérer une solution particulièrement avantageuse.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur l'autopropulsion d'un projectile-source.* Note [1] de MM. **Jean Villey** et **René Leduc**, présentée par M. Émile Jouguet.

Nous appellerons projectile-source un mobile solide qui émet, aux dépens de sa propre masse, des écoulements gazeux de densité beaucoup plus faible que la sienne.

---

(1) Séance du 3 avril 1939.

Considérons un projectile-source S à émission isotrope. Il ne peut pas se mettre en mouvement spontanément.

Mais supposons qu'on lui ait imposé une vitesse de translation V_0 par rapport au milieu gazeux extérieur. L'anisotropie qui en résulte dans l'écoulement de G rend possible, sans contradiction avec le principe de symétrie, l'existence d'une réaction F non nulle des gaz G sur le projectile S.

Une telle réaction existe en général. Envisageons, en effet, le problème équivalent de la source S maintenue immobile par un support approprié dans un courant d'air dont la vitesse est V_0 à l'infini. Admettons l'hypothèse schématique que les gaz émis G et l'air extérieur A ne se mélangent pas et restent séparés par une surface géométrique fermée Σ de forme régulière. Cette surface, qui serait dans de l'air immobile une sphère de rayon croissant, prend dans le vent une forme ovoïde qui s'allonge progressivement vers l'aval. Elle limite un système matériel $(S + G)$ dont la masse est constante, mais dont la quantité de mouvement augmente sans cesse vers l'aval. La vitesse de cette augmentation mesure la résultante R, dirigée vers l'aval, de l'ensemble des forces extérieures appliquées au système.

Les pressions exercées par l'air extérieur A sur les gaz G à travers la surface de séparation Σ correspondent : d'une part, aux accélérations réalisées dans un écoulement permanent autour d'un solide qui matérialiserait la surface Σ actuelle ; d'autre part, aux accélérations supplémentaires dues au gonflement progressif de Σ vers l'aval. Le premier système donne une résultante nulle dans l'hypothèse limite où, grâce aux formes profilées de la surface Σ, les filets du courant d'air extérieur A ne comportent aucune décoordination et où la viscosité est négligeable. Le second système donne une résultante vers l'amont qui ne fait qu'augmenter la force Φ définie ci-dessous, et dont nous pouvons, en conséquence, ne pas tenir compte. Le support de S exerce sur les gaz G une force négligeable s'il est bien profilé. Il reste alors seulement une force $\Phi = R$ exercée par le support sur le solide S pour le maintenir immobile ; elle est dirigée vers l'aval. Puisque S reste en équilibre, les gaz G exercent sur lui une force $F = -\Phi$ dirigée vers l'amont ; elle impose une accélération vers l'amont à ce solide-source lorsque, libéré du support qui l'immobilisait, il devient un projectile-source.

C'est le courant d'air relatif qui crée lui-même la force propulsive de sens opposé au sien en *orientant* l'énergie cinétique fournie par la source,

dont l'émission serait isotrope s'il n'existait pas. Il y a là un rapprochement à faire avec l'orientation partielle de l'énergie moléculaire, naturellement isotrope, par le courant d'air dans les tuyères thermopropulsives ([2]).

Mais cette force propulsive globale F exige *dès le départ* une anisotropie de l'émission. Le mécanisme physique qui produit cette anisotropie est un freinage des émissions vers l'avant par la surpression qu'y entretient l'entraînement adiabatique local de l'air.

Si cette surpression devient assez grande pour obturer les émissions vers l'avant, le projectile devient une fusée. Il subit alors une résistance aérodynamique directe du courant d'air A sur la partie obturée, qui n'est plus baignée par G. Lorsque cette résistance devient égale à la réaction motrice des gaz G, le mouvement, jusqu'alors accéléré, devient uniforme.

Le raisonnement qui montre l'existence de la résultante accélératrice F n'exige d'ailleurs pas que l'émission gazeuse *naturelle* (en l'absence du courant d'air) soit isotrope. Le résultat subsiste même, malgré son apparence paradoxale, pour une émission qui serait, par construction, exclusivement dirigée vers l'avant (fusée orientée à l'envers) : il suffit que le courant d'air A, tout en restant isentropique, soit assez rapide pour incurver les filets de G vers l'aval. Le mécanisme physique de la propulsion ne peut alors s'expliquer que par l'augmentation de pression au contact des surfaces arrière due à l'élargissement des filets au voisinage de ces surfaces convenablement profilées.

Tant que le projectile S est entièrement baigné par les gaz G, son mouvement ne peut devenir uniforme (réaction nulle de S sur G) que si le courant d'air A est le siège de décoordinations suffisantes pour donner sur Σ une résistance globale égale à la vitesse d'augmentation R de la quantité de mouvement de G.

Si la décoordination de A est encore plus accentuée, provoquant une résistance globale sur Σ plus grande que R, la force exercée sur G par S sera dirigée vers l'amont. La réaction de G sur S sera alors freinante et lui imposera un mouvement retardé.

Ces considérations ne doivent pas être négligées dans l'interprétation de phénomènes divers, souvent beaucoup plus complexes, comme le mouvement des aérolithes et des obus à flamme, ou même la combustion de particules solides ou liquides dans un courant d'air.

([2]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 52, 461, 638.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Correction de Prandtl en veine mixte. Méthode électrique et calcul.* Note (¹) de M. **Lucien Malavard**, transmise par M. Henri Villat.

1. J'ai indiqué sommairement (²) comment mon calculateur d'ailes s'appliquait à la détermination des corrections de veine limitée, *guidée* ou *libre*. J'ai eu depuis l'occasion d'envisager le cas d'une veine *mixte* (partiellement guidée). Cela ne présente aucune difficulté. Supposons le segment portant suivant un axe de la veine qui correspondra au bord du bassin muni des électrodes du calculateur d'ailes : on limite le bassin à la forme de la demi-section de veine par une paroi isolante. Sur cette paroi sont plaquées des électrodes e représentant les parties libres de la veine et qu'il suffit de porter au potentiel convenable. J'ai utilisé la méthode à des questions pratiques, par exemple la recherche de veines mixtes donnant une correction moyenne nulle, ce qui se fait par tâtonnement sur les dimensions de e. Le procédé électrique s'applique quelle que soit la forme de la veine et la répartition des portances; il donne une bonne connaissance pratique de tout le champ des tourbillons libres, ce qui permet d'atteindre les effets locaux sur tel élément adjoint à la cellule. Les détails seront donnés dans un Mémoire en cours d'impression.

2. L'expérimentation est très simplifiée si l'on se borne, comme on le fait le plus souvent dans les calculs théoriques, à une répartition uniforme des circulations : les électrodes du calculateur sont alors réunies en une seule E représentant l'envergure de l'aile, encadrée de deux électrodes E_0, E'_0 ; E_0 E'_0 sont reliées à l'un des pôles (potentiel zéro par convention) du générateur électrique, E à l'autre pôle (potentiel 100) par l'intermédiaire d'une résistance R. Soit φ le potentiel de E en bassin illimité; pour garder le même φ en présence des parois, il faut remplacer R par $R + \Delta R$; la présence des parois modifie donc de

$$\Delta i = -\frac{(100-\varphi)\,\Delta R}{R(R+\Delta R)}$$

le courant débité par E, d'où l'on passe par les formules de l'analogie à l'angle induit moyen et au facteur de correction. On peut aussi garder le

(¹) Séance du 3 avril 1939.

(²) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1052.

même R dans les deux essais, observer les potentiels φ, et se ramenant dans le deuxième essai à l'échelle des potentiels du premier, on a

$$\Delta i = -\frac{100}{R}\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi'}\right).$$

Dans les applications usuelles il est tout indiqué de se borner à ce cas simple de la portance uniforme; j'ai d'ailleurs pu vérifier que le passage aux autres cas, par considération d'une *envergure réduite* (Karman et Burgers), était très satisfaisant (par exemple pour la recherche des caractéristiques d'une veine donnant un coefficient de correction nul).

3. Pour des comparaisons, j'ai été amené à traiter par le calcul quelques cas nouveaux de veines mixtes. H. Riegels envisage récemment (³) le cas de la veine elliptique ouverte suivant deux arcs égaux aux extrémités du grand axe, en se ramenant par fonctions elliptiques au cas de la veine circulaire, puis de la veine rectangulaire ouverte suivant deux côtés.

Voici quelques remarques générales sur ce sujet.

Le potentiel φ des tourbillons libres, uniforme autour de la coupure formée par le segment portant, doit vérifier respectivement $\varphi = 0$ ou $d\varphi/dn = 0$ sur les arcs libres ou guidés de veine. Si la veine a un axe de symétrie, le segment portant étant suivant cet axe, il est immédiat que, en deux points homologues d'arcs libres symétriques, $d\varphi/dn$ prend des valeurs opposées. Soit alors une représentation conforme amenant à coïncider les deux arcs libres par points symétriques, il y aura raccordement de φ suivant l'arc unique obtenu : la frontière libre disparaît ainsi et l'on est ramené au cas d'une veine guidée sur toute sa frontière.

Applications. — 1° Pour une veine circulaire totalement libre $|z| \leqq 1$, la transformation de Joukowsky $Z = (z + 1/z)/2$ fait disparaître la frontière (ramenée au segment -1, $+1$). (Ainsi la transformation fait passer du champ des deux tourbillons dans le plan Z indéfini à celui des tourbillons homologues dans la veine *libre* du plan z.)

2. Soit, dans le plan z, la veine circulaire mixte $|z| \leqq 1$, sur le contour de laquelle les arcs libres sont

$$-\alpha \leqq \theta \leqq +\alpha, \qquad \pi - \beta \leqq \theta \leqq \pi + \beta \qquad (\theta = \arg z,\ \alpha + \beta < \pi);$$

la transformation précédente donne le segment -1, $+1$ avec raccordement de φ à l'extérieur de $(-\cos\beta, \cos\alpha)$; il reste donc cette seule coupure

(³) *Luftfahrtforschung*, 16, 1939, p. 26.

qu'une nouvelle transformation

$$Z = \frac{\cos\alpha - \cos\beta}{2} + \frac{1}{2}\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right)\frac{\cos\alpha + \cos\beta}{2}$$

ramène à $|\zeta| = 1$. On est donc réduit à un calcul pour une veine entièrement guidée $|\zeta| = 1$ avec une répartition de circulation déduite aisément de celle dont on est parti. Les calculs sont sans difficulté; pour une circulation constante et $\alpha = \beta$, on a le facteur de correction (envergure $2b$)

$$\delta = \frac{1}{2b^2}\log\frac{1 - b^4}{1 + 2b^2(1 - 2\cos^2\alpha) + b^4},$$

d'où la veine sans correction moyenne pour $\cos 2\alpha = b^2$. Pour $\alpha \neq \beta$, introduisons les distances des bouts de l'aile aux extrémités α, β de l'arc guidé : r, r' distances du bout d'abscisse b; ρ, ρ' distances du bout d'abscisse $-b$. On trouve $2b^2\delta$ égal à $\log[1 - b^2/4(1 + b^2)][(r\rho' + \rho r')^2/rr'\rho\rho']$, d'où la relation très simple entre les distances pour $\delta = 0$. Par la transformation utilisée par de Haller on passera au cas de la veine elliptique.

ASTROPHYSIQUE. — *Évaluation de la brillance du ciel nocturne au moyen d'une cellule photoélectrique au cæsium.* Note [1] de M. **Raymond Grandmontagne**, transmise par M. Charles Fabry.

La brillance du ciel nocturne a été mesurée jusqu'ici en prenant, comme source de comparaison des étoiles, souvent l'étoile polaire. C'est ainsi que J. Dufay a obtenu comme magnitude visuelle de un degré carré 4,60, comme magnitude photographique 4,36, tandis que les mesures photoélectriques d'Elvey, faites avec une cellule au potassium, donnaient 4,5 [2]. Connaissant la grandeur stellaire du lux, on peut tirer des mesures visuelles une évaluation de la brillance en bougie par cm². On trouve $1,1.10^{-8}$ bougie par cm².

Mais la couleur du ciel diffère profondément de celle de la plupart des étoiles, et j'ai montré qu'elle était bien plus voisine de celle d'un corps noir à 2200°K. [3]. Il peut donc être intéressant de mesurer la brillance du ciel

---

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) Ch. Fabry, J. Dufay et J. Cojan, *Étude de la lumière du fond du ciel nocturne*, Paris, 1934, p. 14.

(3) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 337.

par comparaison à une lampe à incandescence. J'ai utilisé dans ce but le photomètre enregistreur muni d'une cellule photoélectrique au cæsium précédemment décrit ([3]).

Chaque enregistrement nocturne est accompagné d'un étalonnage qui permet de comparer les flux reçus par la cellule éclairée par le ciel ou par un dispositif commode A, comprenant une lampe à incandescence d'intensité constante mais inconnue et des verres absorbants. Cet étalon A est comparé, au moyen du photomètre enregistreur lui-même, à une lampe à filament de tungstène B éclairant directement la cellule à une distance d'une cinquantaine de mètres. La température de couleur de la lampe B est 2100° K., son intensité lumineuse est mesurée en la comparant au moyen d'un photomètre sans écran diffusant de Fabry et Buisson à une lampe étalon de 1 bougie ($T = 2073°$ K.). Cette suite d'opérations permet d'évaluer, en lux, l'éclairement de la cellule exposée à la lumière du ciel.

Connaissant l'angle solide utilisé sur le ciel (0,47 stéradian autour du zénith), on obtient finalement la brillance du ciel; on trouve $12,4.10^{-8}$ bougie par cm^2, nombre plus de 10 fois supérieur à celui qu'on a déduit des mesures où le ciel était comparé à une étoile. Toutes mes mesures sont faites à travers le filtre Schott OG 2, donc en lumière rouge ($5800 < \lambda < 9000$ Å). Mais, comme la répartition spectrale énergétique du ciel se rapproche de celle de la lampe étalon, on peut dire que l'éclairement produit par l'ensemble du ciel nocturne est très analogue à celui que donnerait l'étalon de 1 bougie placé à une distance de 16 mètres.

Il n'est pas surprenant que la brillance du ciel mesurée en lumière rouge soit bien plus grande que sa brillance mesurée en lumière bleue ou bleu vert. D'après mes mesures antérieures ([4]), le rapport des brillances énergétiques du ciel, dans la région 5800-9000 Å et dans la région 3500-5000 Å, est voisin de 100, ce qui correspond à une différence de 5 magnitudes. Or la magnitude de un degré carré du ciel résultant de mes mesures actuelles est 1,86, tandis que la magnitude photographique est 4,36. La différence n'atteint donc que 2,5 magnitudes au lieu de 5. Le désaccord n'est qu'apparent et résulte de la différence considérable des courbes d'énergie des sources de comparaison utilisées dans les deux cas. Proposons-nous en effet, en partant de la magnitude photographique + 4,36, déterminée par comparaison à la polaire ($T = 6500°$ K.), de calculer la magnitude qu'on devrait trouver en opérant en lumière rouge, par comparaison à une lampe

([4]) *Comptes rendus,* 207, 1938, p. 275.

à filament de tungstène ($T = 2100°$ K.). En raisonnant comme si les mesures étaient faites dans les deux cas en lumière monochromatique (λ 4400 et 7750 Å), on trouve, pour un degré carré, la magnitude 1,35. Eu égard à l'imprécision de ce calcul, l'accord avec la valeur effectivement mesurée peut être considéré comme assez satisfaisant.

LOGICO-PHYSIQUE. — *Sur le caractère objectif de l'indiscernabilité.* Note [1] de Mlle **Paulette Février**, présentée par M. Louis de Broglie.

La discernabilité et l'indiscernabilité des corpuscules de même espèce étant définies relativement à des résultats d'expériences [2], nous allons montrer qu'on ne peut transformer une théorie supposant l'indiscernabilité en une théorie supposant la discernabilité, sans modifier des résultats contrôlables expérimentalement; autrement dit la discernabilité des corpuscules ou leur indiscernabilité traduit des propriétés physiques; c'est ce que nous voulons entendre par caractère objectif.

1. Une théorie physique contient comme éléments fondamentaux : 1° des résultats de mesures; 2° des prévisions; 3° des lois physiques, satisfaisant aux conditions suivantes : *a. un résultat de mesure* r sur un système peut être considéré comme une fonction du système observé S et de l'appareil de mesure utilisé A,

$$r = f(S, A);$$

b. une prévision faite pour une certaine grandeur physique concernant un système S, à partir d'un certain résultat de mesure, est considérée comme une fonction de la grandeur G et de l'instant t pour lesquels on fait la prévision $\mathfrak{P}$, du système observé S, du résultat r de la mesure effectuée à l'instant t_0,

$$\mathfrak{P} = F(G, t, S; r, t_0);$$

c. les lois physiques s'expriment au moyen des conditions imposées aux fonctions f et F.

2. Un *changement des lois physiques* ou de leur représentation se traduit par une modification des fonctions f et F; on peut l'appeler un *changement de théorie physique*, et le considérer comme une transformation **T** des

---

(1) Séance du 27 mars 1939.

(2) P. Février, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 881.

fonctions f et F, d'où l'écriture

$$f' = \mathrm{T}f; \qquad \mathrm{F}' = \mathrm{T}\mathrm{F},$$

les arguments des fonctions f et f' d'une part, F et F' d'autre part, étant respectivement les mêmes. Si cette transformation est telle qu'il y ait pour les deux théories correspondance biunivoque entre les résultats de mesures r et r' et les prévisions $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}'$, les deux théories sont en un certain sens *isomorphes*. A tout énoncé lié à des caractères expérimentaux de l'une correspond biunivoquement un énoncé (lié à des caractères expérimentaux) de l'autre. Donc, *si deux théories ne sont pas isomorphes* (au sens indiqué), *il y aura possibilité de faire une distinction entre elles expérimentalement lorsqu'il s'agira d'étudier un système physique* S.

Ceci ne veut naturellement pas dire que deux théories isomorphes ne peuvent pas être distinguées expérimentalement. Mais parmi les théories isomorphes on peut distinguer celles qui ne diffèrent que par la forme, et sont telles que l'on a toujours $r = r'$ et $\mathfrak{T} = \mathfrak{T}'$, par exemple la mécanique ondulatoire et la mécanique des matrices; on peut les dire *physiquement identiques* et conclure que *deux théories non isomorphes* (au sens indiqué) *ne peuvent être physiquement identiques*.

3. S'il est possible de prouver que deux théories, l'une supposant l'indiscernabilité des corpuscules de même espèce, l'autre leur discernabilité, ne peuvent être isomorphes, elles ne pourront, comme nous l'avons vu, être physiquement identiques. Ceci démontrera *le caractère objectif* (ou encore physique) *des notions de discernabilité et d'indiscernabilité*. D'après le premier principe de l'atomisme, un système S est composé d'un certain nombre de corpuscules de différentes espèces

$$\mathrm{S} = n_1\mathrm{E}_1 + n_2\mathrm{E}_2 + \ldots + n_p\mathrm{E}_p;$$

s'il y a discernabilité, le système S_1, dans lequel les n_j corpuscules de l'espèce E_j sont écrits dans l'ordre $c_1^j + c_2^j + \ldots + c_n^j$, est différent du système S_2 où il y a permutation de deux de ces corpuscules, par exemple $c_2^j + c_1^j + \ldots + c_n^j$. Ceci revient à dire qu'expérimentalement on pourra les distinguer l'un de l'autre, c'est-à-dire trouver au moins une grandeur G_p^0 et une grandeur G_m^0 dont le résultat de mesure à t_0 est r, telles que

$$\mathrm{F}(\mathrm{G}_p^0, t, \mathrm{S}_1; r, t_0) \neq \mathrm{F}(\mathrm{G}_p^0, t, \mathrm{S}_2; r, t_0);$$

s'il y a indiscernabilité, on aura, pour tout couple de grandeurs G_p, G_m,

$$\mathrm{F}(\mathrm{G}_p, t, \mathrm{S}_1; r, t_0) = \mathrm{F}(\mathrm{G}_p, t, \mathrm{S}_2; r, t_0).$$

Si l'on change de théorie physique de la façon indiquée précédemment, on ne pourra en aucun cas faire correspondre biunivoquement la totalité des énoncés d'une théorie où il y a indiscernabilité des corpuscules à la totalité de ceux où il y a discernabilité, en vertu du fait que dans un cas au moins on a, pour une théorie : $F(S_1) \neq F(S_2)$, et pour l'autre : $F(S_1) = F(S_2)$.

Donc *une théorie supposant l'indiscernabilité des corpuscules de même espèce ne peut être isomorphe, ni par conséquent physiquement identique, à une théorie supposant la discernabilité*; nous en concluons que la discernabilité et l'indiscernabilité sont des propriétés physiques, objectives, et non des propriétés formelles; on ne peut passer de l'une à l'autre par un artifice de formalisme; mais on peut établir une correspondance biunivoque entre une partie d'une théorie supposant l'indiscernabilité et une partie d'une théorie supposant la discernabilité, comme le prouve l'exemple de M. Léon Brillouin [3], qui a établi les formules des statistiques quantiques en partant de l'une ou de l'autre hypothèse. Dans ce cas l'indiscernabilité ne joue pas un rôle essentiel. Mais cette correspondance ne peut être étendue à la totalité des énoncés de chacune des théories.

CHALEUR. — *Sur les formules de convection de la chaleur pour un fluide s'écoulant normalement à l'axe d'un cylindre.* Note [1] de M. **Gustave Ribaud**, transmise par M. Aimé Cotton.

Ulsamer [2] a montré que les multiples expériences effectuées sur des fluides s'écoulant normalement à un cylindre fournissent, pour le coefficient de convection α, des valeurs s'accordant très bien avec la formule empirique, traduite en nombres sans dimensions,

$$\mathcal{B} = a\,\mathcal{R}^{\frac{1}{2}}\,\mathcal{S}^{-0,31}; \qquad (1)$$

$\mathcal{B}$, désignant le nombre de Biot $\alpha\, d/\lambda$ (d, diamètre du cylindre; λ, conductibilité calorifique); $\mathcal{R}$, le nombre de Reynolds $u\, d/\nu$ (u, vitesse du fluide; ν, viscosité cinématique) et $\mathcal{S}$ le nombre de Stanton $\lambda/c\mu$ (C, chaleur spécifique à pression constante; μ, viscosité). Pour les nombres de Reynolds supérieurs à 50 le coefficient numérique a est égal à 0,536.

---

(3) *Les statistiques quantiques*, Paris, 1930, p. 167 et suiv.

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) *Forschung*, 3, 1932, p. 94.

Boussinesq (³) a donné une théorie du phénomène dans le cas d'un fluide supposé non visqueux; elle conduit à l'expression

$$\alpha = 1,02\sqrt{\frac{u\lambda c\rho}{d}}$$

qui, traduite en nombres sans dimensions, peut s'écrire

$$\mathcal{B} = 1,02\,\mathcal{R}^{\frac{1}{2}}\mathrm{S}^{-\frac{1}{2}}.$$

Il est remarquable qu'une telle théorie, valable pour un fluide sans viscosité, donne néanmoins une valeur correcte pour l'exposant du nombre de Reynolds; par contre elle se montre en désaccord très net avec l'expérience en ce qui concerne l'exposant du nombre de Stanton.

Nous allons donner ici une autre théorie que nous baserons sur l'hypothèse simplificatrice suivante : à partir du point où le fluide a sa vitesse normale à la paroi du cylindre, s'amorce une couche limite dynamique laminaire dont l'épaisseur δ varie comme dans le cas d'un plan, en fonction du parcours x le long de la section droite du cylindre.

Rappelons d'abord que cette épaisseur est donnée, en fonction de α, par la formule de Blasius

$$\delta = 6\sqrt{\frac{\nu x}{u}},$$

et que le coefficient de convection α moyen, entre les abscisses O et x, calculé par la méthode de Pohlhausen, peut s'écrire (⁴)

$$\alpha = 4\frac{\lambda}{\delta}\mathrm{S}^{-\frac{1}{3}}.$$

Si l'on remplace δ par sa valeur, et si l'on suppose en outre que le parcours x est égal à la demi-longueur $\pi d/2$ du périmètre du cylindre, on obtient aisément la formule suivante, exprimée en nombres sans dimensions,

$$\mathcal{B} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\mathcal{R}^{\frac{1}{2}}\mathrm{S}^{-\frac{1}{3}},$$

formule identique à la formule empirique (1), avec une valeur du coefficient

(³) *J. de Math. pures et appliquées*, **1**, 1905, p. 285.

(⁴) G. Ribaud, *Journ. de Phys.*, **2**, 1938, p. 199. Une légère erreur numérique s'est glissée dans la dernière des formules (15); au lieu de 1,82 il faut lire 2,0.

numérique égale à 0,532, c'est-à-dire extrèmement peu différente de celle fournie par l'expérience. Étant données les simplifications faites à la base du calcul, en particulier celle qui ne suppose pas le décollement de la couche limite avant l'extrémité du diamètre parallèle à la vitesse, une telle concordance numérique doit être considérée comme fortuite.

D'ailleurs, pour les valeurs du nombre de Reynolds comprises entre 0,1 et 50, les expériences actuelles, traduites sur la figure 4 du Mémoire de Ulsamer, conduisent à un exposant de $\mathcal{R}$ différent de 0,5 et que l'on peut prendre égal à 0,385, ce qui montre évidemment que notre théorie n'est plus aussi rigoureuse pour les faibles valeurs de $\mathcal{R}$.

Remarquons, toutefois, que les mesures, effectuées sur des fluides aussi différents que l'air et qu'une huile de transformateur, fluides pour lesquels les nombres de Stanton sont entre eux dans le rapport de 200 à 1, donnent néanmoins un exposant de $\mathfrak{S}$ très voisin de 1/3 (0,31 au lieu de 0,33).

Le fait peut s'expliquer en remarquant que le profil des vitesses au voisinage de l'obstacle est régi uniquement par le nombre de Reynolds; par contre, pour un profil de vitesses donné en un point, le profil des températures s'en déduit comme nous l'avons montré ([5]) en multipliant par $\sqrt[3]{\mathfrak{S}}$ les ordonnées normales à la paroi. Il revient au même de dire que les coefficients de convection et les nombres de Biot, pour deux fluides différents, ayant même nombre de Reynolds, c'est-à-dire même profil de vitesses, sont entre eux comme $\sqrt[3]{\mathfrak{S}}$; c'est bien ce que traduit le graphique de la figure 4 du Mémoire d'Ulsamer.

IONISATION DES GAZ. — *Sur la détermination des mobilités des ions gazeux.* Note ([1]) de Mlle **Éliane Montel**, présentée par M. Paul Langevin.

Les nombreux travaux effectués jusqu'ici sur les mobilités des ions gazeux n'ont pas permis de décider avec certitude si les ions d'un signe donné possèdent, dans des conditions bien définies de température et de pression, une mobilité unique, ou sont répartis entre plusieurs mobilités formant un ou plusieurs groupes, dans des proportions variables avec ces conditions, la nature et l'état de pureté du gaz.

([5]) *Loc. cit.*, p. 200.

([1]) Séance du 27 mars 1939.

Les procédés très sensibles dont on dispose aujourd'hui pour l'amplification et l'enregistrement des courants très faibles m'ont permis de reprendre ce problème par une nouvelle méthode dont le principe consiste à enregistrer le courant dû au déplacement, dans un champ électrique, des ions produits pendant un temps très court entre deux électrodes. Pour voir comment cette mesure permet d'atteindre les mobilités, établissons rapidement la formule qui donne l expression du courant à enregistrer.

Considérons, entre deux plateaux A et A' portés aux potentiels V et V', des ions de diverses espèces en nombre n. Soient, à un instant donné, pour les ions d'une même mobilité k, ρ la densité en volume des charges au niveau du plan P situé à distance x de A', supposée uniforme dans toute l'étendue de ce plan, et i l'intensité du courant reçu par l'unité de surface du plateau A'. Le même courant traverse au même instant toute surface située entre les plateaux, en particulier le plan P; il résulte du courant de convection représenté par les ions qui se déplacent par mobilité et par diffusion, et du courant de déplacement. Il a pour expression

$$(1) \qquad i=\sum_n\left(kh\rho-\mathrm{D}\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)+\frac{\mathrm{K}_0}{4\pi}\frac{\partial h}{\partial t}.$$

Si d est la distance entre les plateaux, on peut écrire

$$(1') \qquad i=\frac{1}{d}\int_0^d i\,dx=\frac{1}{d}\sum_n\int_0^d\left(kh\rho-\mathrm{D}\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)dx+\frac{\mathrm{K}_0}{4\pi d}\int_0^d\frac{\partial h}{\partial t}\,dx.$$

Le terme concernant la diffusion donne une intégrale nulle, car les densités sont toutes nulles au niveau des plateaux; on a donc

$$(2) \qquad i=\frac{1}{d}\sum_n\int_0^d kh\rho\,dx+\frac{\mathrm{K}_0}{4\pi d}\frac{d(\mathrm{V}'-\mathrm{V})}{dt}.$$

Si $\mathrm{V}'-\mathrm{V}$ est constant, il reste seulement

$$(2') \qquad i=\frac{1}{d}\sum_n\int_0^d kh\rho\,dx,$$

k et ρ étant toujours de même signe, le produit $k\rho$ est toujours positif et les ions des deux signes ajoutent leurs effets.

Appliquons la formule (2') au cas de l'ionisation uniforme d'un gaz placé dans un champ uniforme et renfermant deux espèces d'ions, l'une positive, l'autre négative, de mobilités respectives k_1 et k_2, ρ_0 étant la

commune valeur absolue des densités en volume à l'instant initial où cesse l'ionisation. Si la diffusion est négligeable, cette densité reste uniforme et constante dans les deux couches, l'une positive, l'autre négative, qui se meuvent en sens inverses, filtrant au travers l'une de l'autre. A l'instant t,

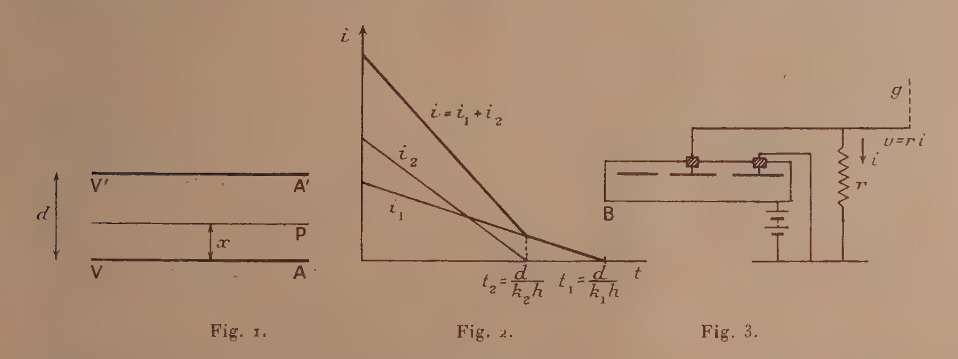


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

le bord de la couche positive est à la distane $x_1 = k_1 ht$, celui de la couche négative à la distance $d - x_2 = d - k_2 ht$ du plateau négatif, et l'on a

$$(3)\qquad i = i_1 + i_2 = \frac{1}{d}\int_{x_1}^{d} k_1 h\rho_0\, dx + \frac{1}{d}\int_{0}^{d-x_2} h_2 h\rho_0\, dx$$
$$= k_1 h\rho_0\left(1 - \frac{k_1 ht}{d}\right) + k_2 h\rho_0\left(1 - \frac{k_2 ht}{d}\right),$$

k_1 et k_2 étant ici comptés en valeur absolue. Le courant i_1 s'annule à l'instant $t_1 = d/k_1 h$, le courant i_2 à l'instant $t_2 = d/k_2 h$. Comme, en général, $k_2 > k_1$, on a $t_2 < t_1$. La courbe représentative de la formule (3) est formée de deux portions de droites de pentes différentes dont la première correspond aux effets additionnés des deux sortes d'ions, la deuxième au courant dû aux ions positifs restants.

Il est remarquable que cette courbe de variation du courant instantané a exactement la même allure que celle qu'avait obtenue point par point M. Langevin [2], en inversant le champ entre les plateaux à un instant t variable après la fin de l'ionisation, et en mesurant la charge totale recueillie ultérieurement par l'un des plateaux.

La courbe représentative du courant doit théoriquement présenter autant de coudes qu'il y a de sortes d'ions présents.

---

[2] *Thèse de Doctorat*, 1902; *Ann. de Ch. et de Ph.*, **28**, 1903, p. 433.

Pour enregistrer ce courant, on le fait passer dans une résistance de fuite r reliée d'autre part à la borne d'entrée g d'un amplificateur à lampes, sur laquelle le passage du courant dans la résistance détermine une variation de potentiel $v = ri$. De celle-ci résulte à la sortie de l'amplificateur un courant proportionnel à i qui est enregistré au moyen d'un oscillographe électromagnétique Dubois et d'un film porté par un tambour tournant actionné par un moteur synchrone.

Le faisceau de rayons X de courte durée qui détermine l'ionisation du gaz dans la chambre d'ionisation B est produit par la décharge d'un condensateur dans un tube à gaz raréfié.

J'étudierai ultérieurement les détails de ce dispositif expérimental, et aussi le processus élémentaire de la production du courant i.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la préparation, par électrolyse ignée, de deux phosphures de vanadium.* Note (¹) de M. **Marcel Chêne**, transmise par M. Paul Lebeau.

L'étude des composés binaires du vanadium et du phosphore n'a fait l'objet d'aucun mémoire; quelques auteurs signalent brièvement leur existence. Berzélius (²) indique que l'on peut obtenir une masse grise poreuse de phosphure en réduisant à haute température un phosphate de vanadium par le carbone; M. Lemarchands et J. Vessereau (³), mesurant les potentiels de décomposition de l'oxyde vanadique dissous dans les phosphates fondus, notent la formation simultanée de phosphure et de phosphate de vanadium; les analyses de ces corps ne sont pas données et leurs propriétés ne sont pas décrites.

Il était intéressant d'essayer d'obtenir des phosphures de vanadium par la méthode déjà appliquée avec succès par J.-L. Andrieux et moi-même (⁴) à la préparation d'autres phosphures métalliques. L'électrolyse de l'anhydride vanadique dissous dans les phosphates alcalins donne des cristaux de phosphure, à la condition d'ajouter aux bains des quantités convenables de sels halogénés de métaux fortement réducteurs, mais il se forme en

(¹) Séance du 3 avril 1939.
(²) *Ann. de Chimie et de Phys.*, 2ᵉ série, 47, 1831, p. 359.
(³) *Procès-verbaux séances Soc. chim.* (Lyon), n° 6, 1938, p. 20.
(⁴) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 661 et 1562.

même temps des phosphates cristallisés insolubles dans les acides, et la séparation des produits est très difficile. J'ai obtenu de meilleurs résultats en dissolvant l'oxyde de vanadium dans l'acide métaphosphorique ou dans le phosphate de lithium fondu, additionné de fluorures ou de chlorures de magnésium ou de lithium. Ces bains étant solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, j'ai pu isoler, après électrolyse, deux phosphures, de formules PV et PV^2.

Les expériences ont été effectuées dans des creusets de charbon servant de cathodes, avec des tiges de carbone comme anodes; le tableau suivant précise les conditions de quelques-unes d'entre elles.

Constituants des bains.	Temp. moyennes.	Tensions (volts).	Intensités (A).	Durées (minutes).	Résultats.
$PO^3H + \frac{1}{15} V^2O^5 + Cl^2Mg + 2ClLi$	800	6	20	30	PV
$PO^3H + \frac{1}{15} V^2O^5 + 2Cl^2Mg + ClLi$	850	6	22	30	PV
$PO^4Li^3 + \frac{1}{10} V^2O^5 + 2FLi$	900	5	25	45	PV^2
$PO^4Li^3 + \frac{1}{15} V^2O^5 + FLi + F^2Mg$	900	5	22	45	PV^2

On isole les cristaux de phosphures en traitant le contenu des creusets par l'acide chlorhydrique étendu et chaud. Pour les analyser, on les fond avec un mélange de carbonates alcalins et de nitrate de potassium, on reprend la masse refroidie par l'eau et l'on sépare le vanadium du phosphore par le *cupferron*, en suivant la technique préconisée par W. A. Turner (5) ou celle de V. Garcia Rodeja (6). Voici les résultats de quatre analyses :

				Calc. pour PV.					Calc. pour PV^2.
1.	P %	37,0	37,2	37,83	2.	P %	23,1	22,8	23,33
	V »	61,5	62,3	62,17		V »	76,0	76,1	76,67

Les deux phosphures sont des aiguilles d'aspect métallique; le produit de formule PV est le plus brillant. La mesure des densités, dans le toluène à 0°, m'a donné les nombres suivants : 4,0 pour PV, 4,5 pour PV^2.

Ces corps ne sont pas attaqués notablement par l'acide chlorhydrique, même concentré; l'acide sulfurique réagit au voisinage de sa température d'ébullition; l'acide nitrique les dissout à chaud et l'attaque du phosphure de formule PV^2 commence à température moins élevée que celle de l'autre produit.

(5) *Am. Journ. Sc.*, **41**, 1916, p. 339.

(6) *Ann. Soc. españ. fis. quim.*, **12**, 1914, p. 379.

Avec les alcalis et les nitrates alcalins en solution, ils ne réagissent pas, tandis que les solutions bouillantes de persulfate de potassium produisent une attaque très nette. A l'état fondu, les alcalis et les carbonates alcalins détruisent ces composés avec formation de phosphates et de vanadates; les nitrates et les persulfates alcalins donnent lieu à de vives réactions, surtout avec le produit le moins riche en phosphore.

En résumé, j'ai pu préparer par électrolyse ignée deux phosphures cristallisés de formules PV et PV^2 qui n'étaient pas connus; ces corps se comportent de façon comparable en présence des agents chimiques : ils offrent une résistance à l'attaque des acides et ils sont décomposés par les alcalis et les sels alcalins à l'état fondu.

OPTIQUE. — *Étude sur les lames très minces de platine.*
Note [1] de M. **Pierre Rouard**, transmise par M. Ch. Fabry.

J'ai continué sur les lames très minces de platine les recherches déjà entreprises avec l'or et l'argent.

Le métal est déposé par projection cathodique sur une lame de verre à faces planes et parallèles. Un cache mobile permet d'obtenir des couches de métal d'épaisseurs croissantes sur la même lame de verre. On détermine le changement de phase que subit une onde lumineuse, quand elle se réfléchit dans le verre sur le platine au lieu de se réfléchir dans le verre sur l'air, selon les méthodes déjà exposées [2]. Les *épaisseurs* de métal sont déterminées par pesées.

Les métaux précédemment étudiés possédaient des indices de réfraction peu élevés ($\nu = 0,18$ pour l'argent; $\nu = 0,37$ pour l'or). Le platine a au contraire un indice voisin de 2,07 pour λ 5890 Å. Il était donc intéressant de rechercher comment se traduit ce fait pour le changement de phase à la réflexion. De plus, des travaux récents sur la conductibilité de ce métal en lames minces ont montré que dès 7 ou $8^{m\mu}$ les constantes qui le caractérisent prennent des valeurs très voisines de celles qu'il possède à l'état massif.

J'ai donné [3] les résultats que l'on pouvait prévoir à partir des

---

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) P. Rouard, *Ann. de Phys.*, 7, 1937, p. 291.

(3) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1106.

formules que fournit la théorie électromagnétique de la lumière, en supposant que le platine conserve pour toutes les épaisseurs des constantes égales à celles du métal *massif*. On pourra donc comparer les valeurs expérimentales avec celles qui ont été déterminées théoriquement.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant.

Variations de phase verre/platine.

Épaisseurs (en $m\mu$).	Valeurs expérimentales. λ 3660 Å.	λ 4046 Å.	λ 4358 Å.	λ 5461 Å.	λ 5780 Å.	Épaisseurs (en $m\mu$).	Valeurs théoriques. n 2,05-4,26, λ 5780 Å.
0.....	0	0	0	0	0	0	0
1,6...	−0,07	−0,06	−0,05	−0,05	−0,07	0,6	0,038
2,7...	−0,14	−0,13	−0,12	−0,10	−0,11	1,5	0,140
3,6...	0,50	0,51	0,53	0,59	0,60	2,9	0,278
5,2...	0,43	0,45	0,47	0,49	0,51	4,3	0,339
6,1...	0,42	0,415	0,45	0,475	0,495	5,8	0,365
8,0...	0,44	0,445	0,455	0,465	0,47	11,6	0,405
9,8...	0,43	0,44	0,45	0,455	0,46	17,3	0,412
12,1...	0,375	0,405	0,405	0,42	0,42	23,1	0,415
17,9...	0,385	0,41	0,42	0,425	0,43	57,8	0,410
						∞	0,409

Les retards sont indiqués par le signe —.
Les avances n'ont pas de signe.

Pour toutes les longueurs d'onde utilisées, la variation de phase pour les très faibles épaisseurs (inférieures à $3^{m\mu},5$) est un retard. Ce retard se transforme ensuite brusquement en une avance, par un saut de phase voisin de 2π, quand l'épaisseur de métal croît.

Nous avions déjà trouvé ce brusque saut de phase voisin de 2π avec l'or et l'argent pour les grandes longueurs d'onde du spectre visible (5780 et 5461 Å). L'originalité du platine tient au fait que l'on retrouve ce saut pour toutes les longueurs d'onde étudiées. Ce changement se produit au moment où le facteur de réflexion verre/métal passant par un minimum, les faisceaux interférents sont d'intensités très différentes et les anneaux à l'infini donnés par la lame de verre disparaissent. L'*épaisseur* de métal est alors voisine de $3^{m\mu},5$.

Si l'on compare, pour la radiation de longueur d'onde 5780 Å, les nombres fournis par la théorie et ceux que donne l'expérience, on constate que les différences sont minimes pour les *épaisseurs* de métal supérieures à $12^{m\mu}$. Les écarts deviennent plus marqués entre 12 et $7^{m\mu}$. Enfin, pour les

épaisseurs inférieures à $7^{m\mu}$ les résultats expérimentaux et les résultats théoriques diffèrent totalement. Les paramètres qui caractérisent le platine en lames minces diffèrent alors sensiblement de ceux qui correspondent au métal *massif*.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption infrarouges de carbures à poids moléculaire élevé et de quelques composés hétérocycliques*. Note [1] de MM. **Pierre Lambert** et **Jean Lecomte**, transmise par M. Aimé Cotton.

Pour obtenir les spectres d'absorption, entre 525 et 1400 cm^{-1} environ, nous avons utilisé les appareils déjà décrits [2]. Les substances ont été étudiées, soit en solution dans le sulfure de carbone, soit sous forme d'une couche solide très mince, soit à l'état de poudre. Plusieurs auteurs [3] et l'un de nous avaient recouru à ce dernier procédé. Nous pouvons confirmer ici le grand intérêt de l'étude des poudres, lorsque les autres techniques se présentent comme inapplicables.

I. *Groupe de l'indène*. — Nous comparerons le spectre de l'indène, déjà publié par nous, avec ceux de l'indol, de la coumarone, du thionaphtène et de l'hydrindène.

Indène. Indol. Coumarone.

Thionaphtène. Hydrindène.

Indène. — 552 (F), 591 (F), 690 (F), 714 (TF), 762 (F), 819 (f), 858 (f), 930 (F), 1062 (f), 1076 (f), 1115 (f), 1349 (F) cm^{-1}.

---

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 155; **196**, 1933, p. 1011.

(3) S. Tolksdorf, *Z. phys. Chem.*, **132**, 1928, p. 161; A. M. Taylor, *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 1929, p. 856; M. K. Sen et A. K. Sen Gupta, *Ind. J. Phys.*, **9**, 1935, p. 433; M. Parodi, *Thèse*, Paris, 1938, etc.

Indol. — 577 (m), 612 (F), 729 (TF), 850 (F), 906 (m), 974 (m), 1052 (m), 1197 (m) cm^{-1}.

Coumarone. — 541 (m), 608 (m), 735 (TF), 853 (F), 926 (m), 1008 (F), 1119 (F), 1244 (f), 1470 (F) cm^{-1}

Thionaphtène. — 562 (F), 666 (m), 694 (F), 759 (m), 864 (aF), 882 (aF), 934 (m), 1022 (m), 1051 (m), 1141 (m), 1408 (F) cm^{-1}.

Hydrindène. — 559 (F), 581 (F), 613 (f), 641 (f), 700 (f), 739 (TF), 759 (TF), 814 (f), 847 (m), 896 (f), 915 (f), 1257 (f), 1428 (F) cm^{-1}.

L'étude de ces résultats montre que la plupart des bandes n'éprouvent pas de déplacement lorsqu'on passe de l'indène au thionaphtène; une seule bande forte semble se déplacer de 714 à 562 cm^{-1}. Le thionaphène donne beaucoup plus de bandes infrarouges que les autres composés. La présence de produits de polymérisation expliquerait ce résultat, ainsi que l'apparition des bandes de 666 et 694 cm^{-1}, qui n'ont pas leur équivalent dans les autres spectres (phénomène analogue à la polymérisation du cyclopentadiène).

La faible symétrie de ces molécules fait prévoir une concordance entre les positions des bandes infrarouges et des raies Raman; mais généralement, les maxima infrarouges prononcés se caractérisent par des raies Raman faibles ou très faibles et inversement, de sorte qu'en fait, on observe souvent une alternance entre les deux phénomènes.

II. *Groupe de l'anthracène.* — Nous avons déterminé à nouveau le spectre de l'anthracène, en y joignant ceux du β-méthylanthracène, et du 2.3-benzanthracène (naphtacène). Tous ces carbures présentent le même nombre de bandes d'absorption, non pas exactement aux mêmes positions, mais dans les mêmes régions, vers 730 (F), 880 (F), 950 (*m*), 1110 (*m*), 1400 (F) cm^{-1}. L'anthracène possède probablement une symétrie élevée (D_{2h}). Le naphtacène correspondant à la même symétrie, on peut concevoir que ses fréquences soient assez voisines de l'anthracène, mais on ne s'explique pas comment le β-méthylanthracène, dans lequel le seul élément de symétrie peut être le plan de la molécule, conduit également à des résultats analogues.

Par contre, les considérations de symétrie font bien comprendre pourquoi les spectres infrarouges du 2.3-benzanthracène, du 1.2-benzanthracène et du chrysène (carbures isomères) apparaissent comme complètement différents : la symétrie D_{2h} disparaît en passant du premier au deuxième de ces composés, elle se retrouve avec le troisième, mais avec une constitution moléculaire différente.

Si nous passons à des composés hétérocycliques, tels que l'acridine,

le xanthène, la thiodiphénylamine, dont les constitutions chimiques rappellent celle de l'anthracène, la symétrie apparaît au plus comme pouvant être C_{2v}. Il n'est pas étonnant, dès lors, de trouver, en plus des maxima d'absorption de l'anthracène, d'autres bandes qui correspondent à des vibrations permises à la suite de la disparition de la symétrie D_{2h}.

Anthracène.

Acridine.

Xanthène.

Thiodiphénylamine.

(Dans ces formules, nous avons adopté la notation habituelle avec les doubles liaisons, mais leur existence réelle peut être discutée.)

Acridine. — 523 (m), 592 (F), 693 (aF), 655 (m), 732 (TF), 790 (aF), 873 (f), 851 (F), 904 (aF), 952 (m), 1124 (aF) cm^{-1}.

Xanthène. — 567 (f), 593 (m), 613 (f), 635 (f), 673 (f), 697 (m), 751 (TF), 859 (F), 915 (m), 956 (f), 1089 (f) cm^{-1}.

Thiodiphénylamine. — 661 (aF), 687 (f), 716 (F), 847 (aF), 917 (aF), 1231 (f) cm^{-1}.

1.2-*Benzanthracène.* — 542 (f), 572 (f), 577 (f), 624 (m), 652 (m), 683 (f), 721 (f), 742 (TF), 803 (aF), 872 (aF), 942 (aF), 1005 (f), 1190 (m) cm^{-1}.

BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE. — *Sur la variation thermique de la biréfringence magnétique des liquides polaires.* Note [1] de M. **Arcadius Piekara**, transmise par M. Aimé Cotton.

Nous avons présenté [2] une théorie de la biréfringence magnétique des liquides polaires, dans laquelle nous avons considéré l'influence de l'orientation mutuelle des dipôles électriques sur l'orientation créée par le champ magnétique extérieur. Dans le cas où l'on n'admet qu'une espèce

---

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 990.

du couplage des dipôles (couplage deux à deux) et où l'on suppose que le moment électrique a la direction de l'axe de la plus grande polarisabilité magnétique, on obtient, pour la constante moléculaire C_m de Cotton-Mouton, l'expression $C_m^0 R_{CM}$, où C_m^0 représente la constante moléculaire de Cotton-Mouton donnée par la théorie de l'orientation moléculaire, dans le cas de la liberté parfaite des molécules. R_{CM}, *facteur de réduction*, s'exprime par la formule

$$R = 2 - 3\frac{L(y)}{y},$$

$L(y)$ étant la fonction de Langevin, y l'expression E/kT (E désigne l'énergie de deux dipôles couplés, lorsque l'angle qu'ils font est de 180°). Les travaux récents que nous citions montrent que la variation thermique de C_m est très différente de celle donnée dans la théorie de Langevin (selon laquelle $C_m \sim 1/T$). Citons, d'après Grodde, les nombres relatifs au nitrobenzène :

Température (° C)...	20.	50.	80.	120.	170.
$C_m.10^{17}$ (mesuré)...........	12,14	10,40	9,37	8,15	7,39
» (calculé)...........	12,14	11,00	10,08	9,05	8,03

Dans le tableau ci-dessus, on a choisi pour la valeur (calculée) à 20° la valeur de $12,14.10^{-17}$, égale à la valeur mesurée. Nous avons montré ([2]) que notre théorie, utilisant la valeur de $y = 6,9$, tirée des expériences sur la polarisation diélectrique, conduit, pour le nitrobenzène à 20°, à la valeur $C_m = (652/54).10^{-17} = 12,07.10^{-17}$ en très bon accord avec l'expérience ([3]).

Or la théorie proposée rend compte aussi de la variation thermique de la biréfringence magnétique des liquides polaires. Pour le cas du nitrobenzène, il suffit d'admettre que les molécules couplées deux à deux se comportent comme les dipôles. Leur énergie E est proportionnelle à $1/r^3$, où r désigne la distance moyenne de ces dipôles. Si nous supposons que r varie avec la température comme les dimensions linéaires du corps, E sera inversement proportionnelle à $(1 + \alpha.\Delta T)$, α étant le moyen coefficient de dilatation cubique. Donc y peut être représenté, en fonction de la température, avec une exactitude suffisante par l'expression

$$y = \frac{y_{20}}{1 + \alpha(T - 293)} \frac{293}{T},$$

([3]) La constante moléculaire de Grodde est 54 fois plus petite que celle définie par König.

où $y_{20} = 6,9$ (pour α nous avons admis 0,00085). D'autre part nous admettons que la variation thermique de C_m^0 donnée par la théorie de Langevin reste valable, comme se rapportant aux molécules libres. Pour $(C_m^0)_{20}$ nous prenons la valeur de $7,4.10^{-17}$, tirée des expériences sur les solutions du nitrobenzène dans CCl^4 (par extrapolation jusqu'à la concentration zéro, le couplage avec le solvant, qui dans ce phénomène ne joue qu'un petit rôle, ayant été laissé de côté). Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Température (°C.).	y.	$R_{CM} = 2 - 3\frac{L}{y}$	$C_m^0.10^{17}$.	$C_m.10^{17}$ (calculé).
20......	6,9	1,63	7,4	12,06
50......	6,10	$1,58_8$	6,71	10,66
80......	5,45	1,55	6,14	9,52
120......	4,74	1,50	5,52	8,28
170......	4,05	$1,44_3$	4,89	7,06

En comparant ce tableau avec le précédent, on voit que la théorie proposée rend bien compte de la variation thermique de la biréfringence magnétique du nitrobenzène. La température, facteur antagoniste au couplage, tend à relâcher les couples moléculaires, et les molécules deviennent de plus en plus libres; c'est pourquoi R_{CM} tend vers 1.

Soulignons encore que, pour qu'une telle comparaison entre l'expérience et la théorie soit possible pour les autres liquides polaires, il faudrait connaître les valeurs de leurs constantes moléculaires de Cotton-Mouton à l'état gazeux, ou au moins dans des solutions de concentrations tendant vers zéro. On trouvera sans doute alors des écarts de la théorie, qui (s'ils ne sont pas liés à la valeur de l'angle entre le moment électrique et l'axe de la molécule) permettront de voir s'il y a le changement de l'anisotropie magnétique des molécules, lors du passage : gaz (solution)-liquide. Sur le changement de l'anisotropie optique, d'autre part, nous sommes renseignés par l'étude de la dépolarisation de la lumière dispersée. Ce dernier effet est cependant trop petit pour jouer un rôle important dans le phénomène de la biréfringence magnétique (4).

---

(4) Cf. H. König, *Annalen der Phys.*, 31, 1938, p. 311.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le dimolybdate neutre de sodium hydraté.* Note [1] de Mme **Zina Soubarew-Châtelain**, transmise par M. Paul Lebeau.

L'existence des dimolybdates hydratés préparés par voie aqueuse a été mise en doute. Swanberg et Struve [2], puis A. Rosenheim [3] ont décrit des dimolybdates neutres de sodium hydratés. A. Travers et Malaprade [4] n'ont pu obtenir que du paramolybdate. Cependant l'étude des variations de conductibilité d'une solution de MoO^4Na^2 additionnée de quantités croissantes d'acide fort ClH ou NO^3H prévoit la formation successive de dimolybdate neutre $Mo^2O^7Na^2$, de dimolybdate acide Mo^2O^7NaH, et enfin d'acide molybdique libre $Mo^2O^7H^2$. D'autre part la neutralisation par la soude de cet acide, suivie par des mesures de conductibilité [5] et de pH [6], nous indique que l'on repasse par les mêmes stades. Aussi ai-je essayé de nouveau la préparation du dimolybdate neutre de sodium et réussi à obtenir un sel à cinq molécules d'eau bien cristallisé. Voici le mode opératoire que j'ai employé : on prend les quantités théoriques de $MoO^4Na^2.2H^2O$ et de ClH ou NO^3H correspondant à la réaction

$$2\,MoO^4Na^2 + 2\,ClH = Mo^2O^7Na^2 + 2\,ClNa + H^2O.$$

Exemple. — $24^g,2$ de $MoO^4Na^2.2H^2O$ sont dissous dans 150^{cm^3} d'eau ; on y ajoute progressivement en agitant 100^{cm^3} de $ClH\,n$. On obtient ainsi une solution limpide et incolore qui accuse le pH 5,2 et dans laquelle on verse de l'alcool à 95° jusqu'à précipitation d'une poudre cristalline blanche. Ce précipité est filtré et lavé, d'abord à l'eau, puis à l'alcool. La filtration doit être rapide car, au bout de quelques heures, on voit apparaître dans la solution alcoolique, au-dessus du précipité, des cristaux de $MoO^4Na^2.2H^2O$, en paillettes du système cubique. Le précipité, bien lavé à l'alcool, est séché à l'air sur une assiette poreuse jusqu'à poids constant. On en prélève un échantillon et l'on dose MoO^3 par NaOH en présence de phénolphtaléine jusqu'à coloration rose. On trouve en général, par suite

---

(1) Séance du 3 avril 1939.
(2) *Journ. prakt. Chem.*, 44, 1848, p. 278.
(3) *Zeits. Anorg. Chem.*, 96, 1916, p. 154.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 1565.
(5) Z. Soubarew-Châtelain, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 222.
(6) Z. Soubarew-Châtelain, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 584.

de la présence d'un peu de sel acide Mo^2O^7NaH, un peu plus de MoO^3 que la quantité prévue par la théorie. On redissout le précipité dans un peu d'eau et l'on y ajoute de la soude pour que la solution accuse un pH compris entre 5,6-5,8. L'équilibre a été ainsi déplacé vers le domaine de stabilité du dimolybdate de sodium neutre; l'addition d'alcool à 95° le précipite à l'état hydraté. Après lavage à l'alcool, le dimolybdate est desséché sur plaque poreuse, à l'air jusqu'à poids constant. Il se présente au microscope polarisant comme un produit homogène formé de cristaux monocliniques biréfringents ne bleuissant pas à la lumière solaire.

L'analyse leur assigne la composition $Mo^2O^7Na^2.5H^2O$. L'eau s'élimine dès 120° et, en élevant la température jusqu'à 180°, le poids de matière change très peu. Les cristaux fondent vers 400° et donnent le sel anhydre $Mo^2O^7Na^2$. Les dosages de MoO^3 et de Na ont porté sur le sel déshydraté à 130°. MoO^3 est tranformé en chlorhydrine molybdique dans un courant de ClH à 450° environ. Le chlorure de sodium resté dans la nacelle est pesé.

D'un autre côté le diagramme de diffraction des rayons X du sel déshydraté à 130° est identique à celui du dimolybdate neutre de sodium préparé par fusion de MoO^3 et de CO^3Na^2 et dont la composition est bien définie [7].

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'acide nitrique sur le carbure de fer.* Note [1] de M. **Jean Vauthrin**, transmise par M. Georges Charpy.

Au cours de recherches analytiques sur le carbone des fontes et aciers, j'ai pu faire accessoirement quelques remarques sur les dérivés organiques produits par l'action de l'acide nitrique sur le carbure de fer.

a. Si l'on amorce par chauffage l'attaque de morceaux de fonte blanche, corps riche en carbure de fer, par l'acide nitrique de densité 1,17, puis qu'on suspende la réaction au bout de quelques minutes, la fonte retirée du bain est recouverte d'une couche brune formée de matière carbonée mélangée d'oxyde de fer et de silice. Pour séparer la matière carbonée, les morceaux de fonte attaqués sont traités par de la soude diluée; la matière organique se dissout; en acidifiant la solution brune obtenue, on fait

(7) F. Hoerman, *Zeits. Anorg. Chem.*, 177, 1929, 156.

(1) Séance du 3 avril 1939.

floculer la matière organique; celle-ci peut enfin être purifiée par traitements chlorhydriques et fluorhydriques.

b. Si l'on attaque la fonte par de l'acide azotique de densité 1,33, on ne peut alors isoler la matière organique de la même manière; mais on y parvient en faisant couler goutte à goutte l'acide concentré sur des morceaux de fonte chauffés vers 100°; on opère ainsi au contact de l'air avec un excès de fonte (un excès d'acide conduirait à la redissolution immédiate de la substance).

La technique de purification reste la même.

Les deux méthodes donnent finalement des poudres noirâtres, peptisables en brun foncé par les alcalis et reprécipitables en flocons bruns par les acides dilués; l'addition de sels de métaux autres que ceux de la première famille dans les solutions alcalines précipite également des flocons bruns. Ces substances sont peptisées lentement à chaud par les solutions d'acide nitrique, en donnant des teintes comparables à celles de l'essai Eggertz; on sait que dans cet essai on attaque les fontes et aciers par de l'acide nitrique de densité 1,16-1,17 (acide au demi), et que l'on dose approximativement leur teneur en carbone combiné par l'intensité de coloration des solutions brunes obtenues.

Les corps isolés sont insolubles ou très peu solubles dans les solvants organiques usuels, ce qui s'accorde avec l'observation de MM. A. Travers et R. Diebold (²) qu'il n'est pas possible d'extraire par des solvants organiques les composés obtenus dans l'essai Eggertz. Ces corps, par chauffage à 200° dans une atmosphère d'azote, donnent un dégagement gazeux, où l'on peut caractériser une forte proportion de CO^2; leur fusion avec la soude met en liberté de l'ammoniac.

Les premiers résultats d'analyse, délicats à préciser à cause du caractère très hygroscopique et oxydable de ces corps, sont (en partant d'une fonte blanche de Suède à $C = 4,2$ pour 100) :

	C.	H.	N.	O (par différence).
A (1re méthode).....	56,3	2,2	3,8	37,7
A′ (2e méthode).....	59,2	2,8	3,6	34,4

On obtient des corps de propriétés analogues en oxydant différents charbons et *carbones amorphes;* c'est ainsi que le résidu charbonneux obtenu par action d'une solution de chlorure double de cuivre et de potassium sur les

(²) *Bull. Soc. Chim. de France*, 5, 1938, p. 692.

corps contenant du carbure de fer donne, par attaque nitrique à l'ébullition, des solutions brunes semblables à celles de l'essai Eggertz. De même, le charbon de sucre qui n'est oxydable par l'acide nitrique de densité 1,33 que lorsqu'il a été peu calciné peut, dans le cas contraire, être oxydé par le mélange de Brodie (acide nitrique fumant et chlorate de potassium) vers 60-70° environ.

Dans les deux cas, il suffit d'arrêter les réactions avant dissolution complète et de traiter les résidus par de la soude diluée pour en extraire des substances, B dans le premier cas et B' dans le second, analogues entre elles et analogues aux deux substances étudiées précédemment, ainsi qu'en témoignent leurs propriétés et leurs analyses élémentaires données ici sous les mêmes réserves que plus haut :

	C.	H.	N.	O (par différence).
B...............	59,1	2,1	2,2	36,6
B'...............	56,8	1,9	0,7	40,6

On peut encore rapprocher de ces résultats analytiques ceux obtenus par L. Balbiano [3] sur des échantillons d'oxyde graphitique préparés en traitant divers graphites par le procédé de Brodie, c'est-à-dire dans les conditions où a été obtenue la substance B', ou par le procédé Staudenmaier, variante du procédé Brodie :

	C.	H.	O (par différence).
Procédé Brodie ...	56,51 à 57,69	1,52 à 1,75	40,96 à 41,74
Pr. Staudenmaier .	57,19 à 59,76	1,35 à 1,66	38,85 à 41,20

Enfin les quatre premiers corps possèdent des propriétés analogues à celles des *substances humiques* extraites de l'humus du sol, de la tourbe ou des lignites; leurs compositions élémentaires ne diffèrent sensiblement que pour l'hydrogène, dont la teneur est plus forte dans les substances humiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'oxyde de sélénium sur la pulégone.* Note [1] de Mlle **Germaine Cauquil**, présentée par M. Marcel Delépine.

Riley, Morley, Friend [2], M. Godchot et Mlle Cauquil [3] ont déjà étudié l'action de l'anhydride sélénieux sur quelques cyclanones de cycles

---

[3] *Bull. Soc. Chim. de France*, **19**, 1916, p. 191.

[1] Séance du 27 mars 1939.

[2] *Journal of the Chemical Society*, 1932, p. 1878.

[3] *Comptes rendus*, **202**, 1935, p. 326.

à nombre d'atomes de carbone variant de C^5 à C^8. Dans cette Note nous allons faire connaître les résultats obtenus en soumettant une cétone cyclanique active telle que la pulégone (I) (1-méthyl-4-isopropylidènecyclohexanone-3) à l'action du même oxydant.

Si l'on utilise comme solvant l'alcool absolu vers 80°, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus rapide qu'en milieu éthéré ou cyclohexanique. Un traitement approprié à la potasse à 20 pour 100 permet de séparer la pulégone non attaquée ainsi que certains produits neutres. La liqueur alcaline, après acidification, abandonne un mélange liquide qui, par distillation fractionnée dans le vide, nous a fourni une dicétone et une tricétone, la 1-méthyl-4-isopropylidènecyclohexanedione-2.3 (II) et la 1-méthyl-4-isopropylidènecyclohexanetrione-2.3.5 (III).

(I)	(II)	(III)
CH^3	CH^3	CH^3
CH	CH	CH
H^2C — CH^2	H^2C — CO	H^2C — CO
H^2C — CO	H^2C — CO	OC — CO
C	C	C
‖	‖	‖
C	C	C
CH^3 CH^3	CH^3 CH^3	CH^3 CH^3

La 1-méthyl-4-isopropylidènecyclohexanedione-2-3 est un liquide jaune, bouillant à 154° sous 17^{mm}, donnant une coloration très intense avec le perchlorure de fer. [D_4^{20} 1,1045; n_D^{20} 1,5217; R. M. trouvée 46,40; calculée pour $C^{10}H^{14}O^2$, énol 46,82, dione 45,75; tension superficielle γ_{20} 52 dynes/cm; parachor trouvé 403,6; calculé 403,1; $[\alpha]_{5461}+5,07$]. Son analyse (H °/₀ 8,35, C °/₀ 72; calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$, H °/₀ 8,43, C °/₀ 72,20), l'analyse de sa semicarbazone F. 269° (C °/₀ 59,34, H °/₀ 7,70; calculé C °/₀ 59,20, H °/₀ 7,70) et le dosage d'azote de cette dernière (N °/₀ trouvé 18,85, calculé 18,85) sont en accord avec la formule (II). L'oxydation de ce composé par l'eau oxygénée à 12 volumes en solution potassique donne un mélange d'acides liquides et solides à forte odeur acétique. Par cristallisation dans le benzène on a pu seulement caractériser l'acide α-méthylglutarique, F. 76°. (Dosage acidimétrique, prise d'essai $0^g,108$; NaOH N/10 $7^{cm^3},4$; trouvé $0^g,108$.)

La 1-méthyl-4-isopropylidènecyclohexanetrione-2.3.5 (III) se présente sous la forme de beaux cristaux en aiguilles fusibles à 186°. On l'obtient

en plus grande quantité quand on réalise la réaction en milieu cyclohexanique, ou bien encore par oxydation de la 1-méthyl-4-isopropylidène-cyclohexanedione-2.3 par l'anhydride sélénieux. Elle est assez difficilement soluble dans la plupart des solvants; on la purifie dans le mélange (éther + éther de pétrole) (C % 66,04, H % 6,80; calculé pour $C^{10}H^{12}O^{3}$, C % 66,60, H % 6,66; poids moléculaire déterminé dans la résorcine 175, calculé 180).

L'oxydation nitrique donne un mélange d'acides. On peut en isoler, par cristallisation dans le benzène, un solide F. 167° soluble dans l'eau, l'acétone, l'éther, la ligroïne et le benzène auquel l'analyse permet d'attribuer la formule de l'acide β-méthyl-α-oxoglutarique

$$CO^2H - CH^2 - CH(CH^3) - CO - CO^2H.$$

A côté de la dione et de la trione, quand on opère en milieu alcoolique, on isole par distillation fractionnée deux autres composés liquides. Le premier en quantité plus importante, bouillant à 140° sous 17^{mm}, qui semble posséder la constitution d'une 1-méthyl-4-isopropylidène-2-éthoxy-Δ_5 ou Δ_6-cyclohexénone-3 (D_4^{20} 1,0460, n_D^{20} 1,52161; R. M. trouvée 57,11; calculée pour $C^{12}H^{18}O^{2}$, 56,10; $[\alpha]_{5461} + 11°$; C % 74,10, H % 9,42; calculée C % 74,22, H % 9,30).

Le deuxième, obtenu en très faible quantité, bout à 161-162° sous 17^{mm} (D_4^{20} 1,0950; n_D^{20} 1,5231; R. M. trouvée 58,03, calculée pour $C^{12}H^{16}O^{3}$ dione 56,13; énol 57,19; $[\alpha]_{5461} + 4°$).

Il donne une semicarbazone F. 252°, dont l'analyse a fourni C % 56,50, H % 7,83; N % 17,45, ce qui correspond sensiblement à $C^{13}H^{17}O^{3}N^{3}$ et sans doute à la constitution de la 1-méthyl-4-isopropylidène-6-éthoxy-Δ_5 ou Δ_6-cyclohexènedione-2.3.

Tous ces composés sont plus ou moins énolisés, car ils donnent avec le perchlorure de fer une coloration intense.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux produits d'addition des diphénols.* Note [1] de Mlle **Yvonne Garreau**, transmise par M. Paul Lebeau.

L'hydroquinone et la résorcine, ainsi que je l'ai montré récemment [2], sont susceptibles de former, avec les hydroxydes ou les sulfites de certains

---

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 1072.

métaux bivalents (Cu, Zn, Cd, Ni) et l'éthylène-diamine, des combinaisons d'addition. Bien que de composition différente, celles-ci doivent être rapprochées de nombreux produits analogues, obtenus à partir de la pyrocatéchine, considérés en général, et quelquefois arbitrairement, comme des complexes.

Avant de chercher à connaître de façon plus précise et à comparer la constitution de ces combinaisons, encore en petit nombre, en ce qui concerne les *p* et *m*-diphénols, il m'a paru nécessaire d'étendre mes investigations à d'autres sels métalliques et à d'autres bases azotées.

La présente Note se rapporte à l'étude des composés formés en présence d'éthylène-diamine et des halogénures des métaux suivants : cuivre, zinc, cadmium, nickel, cobalt, calcium.

Dans tous les cas le mode de préparation est identique, une solution contenant : éthylène-diamine, 3,2 mol/g; halogénure métallique, 1,2 mol/g par litre et dans laquelle on fait barboter un courant d'azote, est additionnée de 0,9 mol/g de diphénol. Après repos de plusieurs heures dans une atmosphère d'azote, les cristaux formés sont filtrés, lavés et séchés à l'abri de l'air.

Les résultats fournis par l'hydroquinone sont les suivants : avec les chlorures de cuivre, de zinc, de cadmium et le bromure de zinc, j'ai isolé des produits d'addition ayant même formule que ceux obtenus avec les sulfites correspondants, produits décrits antérieurement et répondant à la formule générale

$$3(C^6H^6O^2),\ 2\begin{array}{l}CH^2NH^2\\ |\\ CH^2NH^2\end{array},\ M(OH)^2 \qquad (M = Cu,\ Zn,\ Cd).$$

Le chlorure et le bromure de nickel donnent une combinaison de ce même type, alors que celle séparée antérieurement à partir du sulfite contenait SO^2.

En utilisant le chlorure de calcium et les chlorure et bromure de cobalt, des combinaisons du type précédent prennent encore naissance; seul le nombre de molécules d'eau diffère.

Ces trois nouveaux composés d'addition de l'hydroquinone contenant du calcium, du nickel ou du cobalt, possédant une formule de même modèle, ont aussi un même aspect cristallin, leur couleur varie avec le métal. Ce sont de gros prismes, incolores pour le calcium, violets pour le nickel et roses pour le cobalt.

Le composé fourni par l'iodure de zinc précipite sous forme de lamelles

incolores et correspond à la formule

$$3(C^6H^6O^2),\ 5\begin{matrix}CH^2NH^2\\ |\\ CH^2NH^2\end{matrix},\ Zn(OH)^2,\ ZnI^2,\ 3H^2O,$$

qui peut être écrite

$$\left[3(C^6H^6O^2),\ 2\begin{matrix}CH^2NH^2\\ |\\ CH^2NH^2\end{matrix},\ Zn(OH)^2\right]+\left[3\begin{matrix}CH^2NH^2\\ |\\ CH^2NH^2\end{matrix},\ ZnI^2\right]+3H^2O.$$

Il apparaît alors comme une combinaison de deux molécules de types connus.

Dans la seule combinaison de la résorcine que j'aie pu isoler dans les conditions ci-dessus indiquées, et qui peut s'écrire

$$C^6H^6O^2,\ 3\begin{matrix}CH^2NH^2\\ |\\ CH^2NH^2\end{matrix},\ ZnI^2,$$

on retrouve l'iodure de zinc, tri-éthylène-diammonique.

La presque totalité des combinaisons formées avec la pyrocatéchine correspond à la formule générale déjà mentionnée par C. Spacu et M. Kuras (³) pour les composés d'addition qu'ils ont préparés à partir des mélanges de chlorure de zinc ou de cadmium, d'éthylène-diamine et de pyrocatéchine, formule que j'ai d'ailleurs retrouvée pour les composés ayant pris naissance dans des mélanges analogues, dans lesquels les chlorures avaient été remplacés par des sulfites (⁴).

Il me faut cependant souligner que les cristaux prismatiques contenant du cobalt correspondent bien à la formule

$$2(C^6H^5O^2)Co,\ \begin{matrix}CH^2NH^2\\ |\\ CH^2NH^2\end{matrix},$$

qu'ils soient préparés à partir du chlorure ou du bromure de cobalt, alors que les auteurs déjà cités n'avaient rien obtenu de constant avec le cobalt.

En outre une combinaison nouvelle, vert pâle, de la pyrocatéchine se produit en présence d'éthylène-diamine et de chlorure cuivrique et correspond à la formule

$$C^6H^4O^2Cu,\ \begin{matrix}CH^2NH^2\\ |\\ CH^2NH^2\end{matrix},\ 2H^2O.$$

(³) *Journ. f. prakt. Chem.*, **141**, 1934, p. 201-217.

(⁴) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 409.

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie de la Vérila Planina (Bulgarie).* Note (¹) de M. **Boris Brajnikov.**

Le massif de la Vérila Planina, que j'ai eu l'occasion de parcourir l'été dernier, se présente comme une unité géographique et géologique assez nettement définie. Situé à une trentaine de kilomètres au sud de Sofia, il est grossièrement limité par trois bassins d'ennoyage comblés par une sédimentation pliocène et quaternaire; celui de Dupnica, au Sud, ceux de Belčin et de Dikanja, au Nord-Est et au Nord-Ouest. Au point de vue lithologique, la Vérila Planina est la terminaison nord-occidentale de la grande masse cristalline et cristallophyllienne des Rhodopes. Elle s'enfonce dans cette direction sous la couverture fortement plissée des terrains secondaires et tertiaires des Balkans *sensu lato*.

La pétrographie de cette région a été étudiée assez en détail, à la fin du siècle dernier, par G. Bončev (²). Le massif est essentiellement constitué, dans sa partie orientale, par une série de gneiss et de schistes micacés et, dans sa partie occidentale, par des amphibolites.

Les problèmes que j'ai l'intention d'aborder dans cette Note ont trait à la structure de la région et à ses rapports avec les régions voisines.

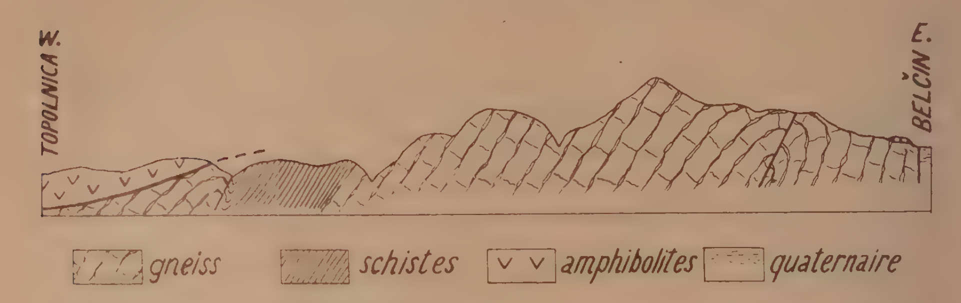
La partie orientale de la région de Vérila se présente comme un grand bombement anticlinal de gneiss, orienté NNW-SSE et légèrement déjeté vers l'ENE. Cet anticlinal semble être faillé dans sa partie axiale, avec un faible chevauchement du flanc Est par le flanc Ouest. Il est suivi, dans la partie médiane de la Vérila, par un synclinal de schistes micacés. Les gneiss réapparaissent à nouveau un peu à l'est du village de Topolnica, constituant un deuxième anticlinal, parallèle au premier et également faillé.

La grande masse des amphibolites, qui se développe particulièrement dans la région Dupnica-Topolnica-Drên, recouvre, en discordance tectonique, le deuxième anticlinal de gneiss et une partie du synclinal des schistes micacés: elle constitue ainsi une *véritable nappe de recouvrement d'amphibolites.* La superposition des deux masses est très visible dans la vallée de la Topolnica, en amont du village du même nom, et dans la vallée

(¹) Séance du 3 avril 1939.

(²) *Period. Spis. Bălg. Kniž. Druž.*, 60, 1899, p. 913.

de la Suha Reka. Dans quelques endroits privilégiés, on peut même constater des phénomènes d'écrasement à la base de la nappe. La structure de la Vérila Planina est schématiquement figurée sur la coupe ci-dessous.



Par le défilé de Derveno, la Vérila se raccorde vers l'Est, tant au point de vue pétrographique que structural, à la Belčinska Planina. Cependant, pour certains auteurs ([3]), la Belčinska Planina serait une unité structurale indépendante du massif de la Rila (dont elle fait la partie nord géographiquement) et chevauchant légèrement ce dernier dans la zone d'effondrement de Dospej-Mahala, sous l'effet d'une poussée dirigée du Nord au Sud.

D'autre part, la Vérila semble se raccorder normalement au massif de la Rila. J'ai trouvé, en effet, au-dessus du village d'Ovčarci des amphibolites apparemment de même nature que celles de Topolnica. Il faut donc admettre que la Vérila s'enfonce dans la zone d'ennoyage de Dupnica et que cette dernière est séparée de la Rila par une faille importante.

Une ou plusieurs failles de même nature, mais de direction presque orthogonale, délimitent la Vérila par rapport à la dépression de Belčin. Ces failles sont en relation avec les sources thermales bien connues et, probablement, avec les éruptions andésitiques.

Si la direction des plissements de la Vérila Planina est nettement dinarique, celle qui caractérise par exemple le *Sillon du Vardar*, les poussées semblent être d'origine opposée, c'est-à-dire WSW-ENE. Cette considération me semble rattacher la Vérila au système orogénique post-oligocène (savique) des Krajštides des géologues bulgares ([4]).

([3]) V. Radev, *Annuaire de l'Univ. de Sofia*, 20, 1924, p. 33.

([4]) E. Bončev, *Geologica Balkanica*, 2, fasc. I, 1936, p. 5.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la formation des* Pains de sucre *au Brésil.* Note (1) de M. **Emmanuel de Martonne**, présentée par M. Robert Bourgeois.

Les pitons rocheux, hauts de plusieurs centaines de mètres, à parois abruptes, verticales même, avec des surplombs, dont le plus connu est le fameux Pao de Assucar (Pain de sucre) dressé comme une sentinelle à l'entrée de la rade de Rio-de-Janeiro, ont attiré l'attention au Brésil plus qu'aucune autre forme de relief. Il s'agit en réalité d'un des aspects du modelé tropical en région de roches cristallines à relief accusé, modelé dont nous avons indiqué les caractères généraux (2).

Nos observations sur ce point particulier se rapportent aux sierras littorales (particulièrement environs de Rio-de-Janeiro, de Victoria), à la Serra de Mantiquera et à la région de Bello Horizonte-Ouro Preto.

Si les environs de Rio-de-Janeiro sont particulièrement riches en *Pains de sucre* (on en aperçoit une dizaine en survolant la merveilleuse rade), il en existe cependant très loin de la côte. Cette constatation suffit à écarter une des explications inspirées par le spectacle des pitons dominant directement la mer, dont la raideur de pente a été attribuée au sapement par les vagues; elle oblige aussi à n'accepter que sous réserve les indications intéressantes de Friese accordant une grande importance à l'action des sels marins entraînés par le vent qui activent la décomposition chimique.

Des pitons semblables au Pain de sucre typique de Rio existent encore dans la série métamorphique de Minas. L'Itabira, au sud de Bello Horizonte ou la Piadra Meniña de Mariana sont formés par la fameuse *Itabirite* (quartzite contenant presque 50 pour 100 de minerai de fer). Cependant c'est certainement dans les gneiss des sierras littorales (y compris la Serra de Mantiquera) que les Pains de sucre sont les plus nombreux.

On a noté le rôle joué par la desquamation, qui détache des écailles, laissant de larges cicatrices sur les parois abruptes, celui du ruissellement produisant des cannelures occupées à leur partie supérieure par des lichens et même des Broméliacées, on a analysé l'eau des sources sortant à la base dont la teneur en solutions indique une décomposition chimique active. Nous devons à F. W. Friese un précieux ensemble de notations de ce

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 926.

genre montrant clairement comment se détruisent les pains de sucre à un rythme tel que la disparition de celui de Rio peut être prévue. Le problème de leur origine reste entier.

D'après nos observations il faut d'abord reconnaître que les cas rappelant vraiment un pain de sucre sont très rares. Presque toujours la section horizontale est elliptique et la forme est dissymétrique suivant les deux axes (on le reconnaît même au Pain de sucre de Rio lorsqu'on tourne autour). Le nom commun qui conviendrait le mieux serait celui traduisant le mot de *Corcovado* (le bossu), appliqué très souvent à de pareils reliefs au Brésil : il s'agit de bosses allongées. Cet allongement suit l'orientation des strates de gneiss. Quand la bosse (généralement arrondie au sommet) offre un sommet tabulaire, comme le Cavea, on y reconnaît une stratification horizontale. La pente la plus raide, qui peut être verticale, correspond souvent à un miroir de faille, comme au Corcovado de Rio ; la pente la moins raide répond souvent à la stratification du gneiss.

Nous croyons donc que la structure est l'élément essentiel déterminant la forme des bosses gneissiques. Leur dissymétrie peut être accusée par la désagrégation sous l'influence des vents humides sur le littoral ; mais, même aux environs de Rio, l'observation ne confirme pas dans tous les cas la généralisation de Friese à ce sujet ; et d'ailleurs il ne s'agit pas seulement ici de dissymétrie suivant un seul axe.

Le point de départ de la formation des pains de sucre reste encore à trouver. Il s'agit selon nous de reliefs résiduels déterminés par la coïncidence d'un noyau plus résistant avec l'extrémité d'une crête d'intersection produite par le recoupement normal de deux versants.

Dans le cas des pitons formés par l'Itabirite, le rôle de la résistance du matériau est évident. Dans le cas des gneiss on peut remarquer qu'il s'agit surtout de gneiss œillés. En dehors de la zone littorale les pains de sucre n'existent que sur le bord de grands abrupts, comme celui de la Serra do Mar de Petropolis à Theresiopolis et Nova Friburgo ; et on les voit toujours s'individualiser à l'extrémité d'une crête entre deux vallées.

Les conditions ordinaires de l'évolution des versants sont, comme nous l'avons indiqué antérieurement ([2]), un recul qui conserve à peu près la pente, sur laquelle se maintient (sous le couvert de la forêt) une épaisseur considérable d'arène latéritique. Pour qu'apparaisse la roche nue, crevant le sol et le manteau forestier, il faut qu'il y ait coïncidence entre un ruissellement plus actif attaquant de trois côtés et une résistance de la roche à la décomposition chimique telle que la couverture d'arène soit d'épaisseur

réduite. Du moment où cette couverture est déchirée, une évolution commence. La bosse rocheuse, rapidement dépouillée, voit ses faces devenir de plus en plus abruptes par l'effet de la desquamation et des éboulements. On peut observer ces processus en action sur les Mauros surgissant dans les faubourgs mêmes de Rio, mais généralement sur une seule face; il faut qu'ils attaquent de deux ou trois côtés pour dégager le *Pain de sucre;* ils arrivent à étendre leur action sur tout son pourtour. Mais la structure impose presque toujours une orientation et une dissymétrie marquée suivant les deux axes d'une ellipse.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Présence possible des bandes du cyanogène dans le spectre des aurores rouges du type* B. Note (¹) de M. **René Bernard**, transmise par M. Charles Fabry.

On sait que dans la région des grandes longueurs d'onde, le spectre des aurores vertes contient plusieurs groupes de bandes qui appartiennent vraisemblablement au premier système positif de l'azote (²). D'autre part j'ai pu récemment établir (³), à l'aide de documents spectroscopiques nouveaux, que la coloration des aurores rouges du type B était bien due à la présence, dans leur spectre, de bandes jaune rouge intense, ressemblant suffisamment à celles de l'aurore verte, pour qu'on soit tenté de leur attribuer la même origine. La coloration rouge, prise par le bord inférieur de certaines aurores, s'interpréterait ainsi par un simple renforcement des bandes N_2(IP), présentes en permanence dans le spectre de toutes les manifestations aurorales.

Cette opinion, soutenue par Vegard (⁴), soulève pourtant de sérieuses difficultés d'interprétation (⁵). En effet, si le développement du système N_2(IP) était, comme il l'admet, la conséquence du ralentissement des électrons atteignant la fin de leur trajectoire, toutes les formes aurorales devraient posséder un bord inférieur rouge, tandis que cet aspect est, au contraire, exceptionnel et s'observe seulement pour les aurores de basse altitude ($h < 100^{km}$).

(¹) Séance du 3 avril 1939.
(²) L. Vegard et L. Harang, *Geofys. Publ.*, **11**, n° **15**, 1936, p. 4.
(³) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 824.
(⁴) *Geofys. Publ.*, **10**, n° 4, 1933, p. 60.
(⁵) L. Harang, *Gerlands Beiträge z. Geophysik*, **48**, 1936, p. 1.

Il convient donc d'examiner d'une manière plus détaillée l'origine de ces radiations. Ce travail est fort malaisé, car les spectrogrammes obtenus jusqu'ici sont très peu dispersés et ne permettent de fixer la position des bandes qu'à 10 Å près. Malgré cela, en comparant des spectres d'aurores vertes, d'aurores faiblement rouges et d'aurores rouge foncé, j'ai pu constater que les coïncidences entre les bandes observées et celles du système N_2(1P) étaient d'autant moins bonnes que la teinte rouge était plus accusée, ce qui semble indiquer l'existence de ce dernier type d'aurore de radiations étrangères à la molécule d'azote.

L'identification récente des bandes rouges du cyanogène dans le spectre du ciel nocturne ([6]) m'a conduit à penser que ces bandes pouvaient être également présentes dans le spectre des aurores. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai excité par choc électronique, de l'azote contenant des traces d'impuretés carbonées. Dans de telles conditions, le bombardement électronique donne naissance à des molécules CN dont les bandes recouvrent progressivement celles de l'azote. Comme le montre le tableau ci-dessous, les spectrogrammes réalisés lorsque la concentration en cyanogène est encore très faible, présentent des analogies sérieuses avec ceux des aurores à bord rouge.

Spectres des aurores à bord rouge		Spectres des mélanges azote-cyanogène		Bandes CN rouges
λ.	I.	λ.	I.	λ.
6580 Å	20	6590 Å	20	
6500	6	6500	10	6478-6503 Å
6350	8	6350	8	6332-6355
		6250	3	
6135	8	6140	10	6133-6155
6000	16	6010	15	5993-6013
5870	5	5870	10	5858-5878
5735	2	5750	6	5729-5749
5660	2	5650	3	
		5610	1	5599-5626
5470	2	5470	3	5474-5490
		5360	1	5354-5370
5260	2	5250	1	5240-5255
5130	1	5130	1	5130-5143

Il convient, en particulier, de noter que tous les groupes importants sont

([6]) G. Déjardin, *Comptes rendus*, **208**, 1938, p.

représentés dans les deux spectres avec des intensités relatives voisines.

Ainsi les bandes du cyanogène semblent bien exister dans le spectre des aurores et spécialement des aurores rouges du type B (7). On peut admettre que ce cyanogène se forme aux dépens de l'anhydride carbonique de l'air. En raison de la grande densité de ce gaz, sa concentration doit décroître rapidement avec l'altitude. Mais la stratosphère supérieure n'est pas en équilibre, il y existe des courants qui peuvent amener, dans les régions élevées, de l'air venu des couches inférieures et par suite beaucoup plus riche en gaz carbonique. Lorsque des électrons auroraux suffisamment pénétrants rencontreront de telles vagues d'air, ils y produiront une quantité notable de cyanogène et la luminescence émise prendra une teinte rouge d'autant plus accusée que la concentration en anhydride carbonique des couches atmosphériques traversées sera plus forte. On comprend ainsi, d'une part, que toutes les aurores de basse altitude ne soient pas rouges et, d'autre part, que cette coloration reste toujours localisée au voisinage de la lisière inférieure.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la variation diurne de la conductibilité électrique de l'air et des nombres d'ions et de noyaux de condensation à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt.* Note (1) de Mme **Odette Thellier**, transmise par M. Charles Maurain.

Au cours de deux stages à l'Observatoire géophysique de Chambon-la-Forêt (Loiret), le premier du 20 mai au 1er novembre 1938, le deuxième du 5 au 23 février 1939, j'ai fait des mesures de conductibilité électrique de l'air λ, des nombres de petits ions n, de gros ions N et de noyaux de condensation N_A contenus dans 1^{cm^3} d'air atmosphérique; les mesures étaient faites au moyen d'une installation déjà décrite (2).

J'ai fait tous les jours des séries de mesures centrées sur 9^h, 13^h, 17^h, et plusieurs fois par mois je continuais ces observations la nuit à 21^h, 1^h, 5^h. Ce sont seulement les résultats relatifs à ces mesures réparties sur

(7) A chacune des têtes principales du système CN-violet (λ 3884, 3871, 4216, 4197 Å) correspondent également des radiations de l'aurore dont une au moins (λ 3872 Å) n'a reçu jusqu'ici aucune interprétation satisfaisante.

(1) Séance du 3 avril 1939.

(2) Mme Thellier, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1124.

24 heures que je présenterai. Les valeurs adoptées pour 9h, 13h, 17h sont en réalité les moyennes des valeurs obtenues pendant les deux jours encadrant la nuit de mesure. Je classerai les résultats en trois groupes :

1. *Période d'été : mois de juin, juillet, août, septembre.* — J'ai étudié pour chacun de ces quatre mois la variation diurne moyenne de λ, n, N et N_A. Les variations sont à tous points de vue voisines, et je donne dans le tableau qui suit la variation diurne moyenne pour les quatre mois (au total, 18 jours de mesure).

	λ_+.	λ_-.	n_+.	n_-.	N_+.	N_-.	N_A.
1h.........	2,12	1,96	770	650	1610	1520	4950
5h.........	1,90	1,86	680	540	1540	1570	4470
9h.........	1,16	1,12	490	365	1490	1590	7820
13h.........	1,26	1,24	520	400	1450	1520	6130
17h.........	1,52	1,43	610	480	1280	1140	5110
21h.........	2,32	2,15	915	810	1110	1060	4460
Moyennes....	1,71	1,63	665	540	1415	1400	5490
Amplitudes relatives (3).	0,34	0,32	0,32	0,41	0,18	0,19	0,31

De ce tableau, ou mieux des courbes de variation diurne qu'il permet de tracer, on tire les renseignements suivants :

Conductibilité. — Elle est faible le jour, forte la nuit. (Accroissement rapide de 17h à 21h et diminution rapide de 5h à 9h.) La courbe de variation est simple avec un maximum net vers 21h et un minimum net vers 9h. Le rapport λ_+/λ_- qui atteint 1,08 la nuit est en moyenne 1,05.

Petits ions. — La variation diurne du nombre des petits ions est très voisine de celle de la conductibilité avec maximum à 21h et minimum à 9h. Les petits ions positifs sont toujours plus nombreux que les petits ions négatifs (rapport moyen 1,23).

Gros ions. — Leur nombre présente une faible variation de 1h à 13h, puis une diminution jusqu'à un minimum profond à 21h et une augmentation rapide de 21h à 1h. Les valeurs moyennes de N_+ et N_- sont voisines.

Noyaux de condensation. — Les valeurs sont faibles et à peu près constantes pendant la nuit. L'augmentation est rapide à partir de 5h (maximum très net à 9h), puis la diminution est lente jusqu'à 21h.

Pendant cette période d'été les variations diurnes des divers éléments sont simples, grossièrement sinusoïdales. Leurs amplitudes relatives sont

(3) J'appelle amplitude relative de la variation diurne le quotient de la *demi*-différence entre maximum et minimum par la valeur moyenne.

très voisines de 1/3 pour λ, n et N_A et de 1/5 pour N. La parenté entre les heures des maxima et minima est très nette : coïncidence des maxima et minima de λ, n; minima de N coïncidant avec le maximum précédent (21^h) et maximum de N_A coïncidant avec le minimum de λ et n (9^h).

2. *Mois de février.* — Cinq séries de mesures s'étendant sur 24 heures ont donné, par moyenne :

	λ_+.	λ_-.	n_+.	n_-.	N_+.	N_-.	N_A.
1^h..........	0,96	1,00	365	315	2010	2070	5300
5^h..........	1,08	1,22	390	360	1610	1900	4600
9^h..........	0,75	0,71	260	215	2360	2730	6300
13^h..........	0,84	0,82	295	245	1880	1670	8000
17^h..........	1,20	1,16	440	360	1580	1740	7400
21^h..........	1,10	1,10	355	285	1960	1680	6000
Moyennes...	0,99	1,00	350	295	1900	1965	6270
Amplitudes relatives..	0,23	0,25	0,26	0,24	0,21	0,27	0,27

Conductibilité. — La variation diurne présente deux maxima d'égale importance à 5^h et 17^h et un minimum profond à 9^h, un minimum secondaire à 1^h. Le jour λ_+ est supérieur à λ_- et c'est l'inverse la nuit.

Petits ions. — La variation est très voisine de celle de λ : deux maxima à 5^h et 17^h, et deux minima, le plus net à 9^h, l'autre à 21^h. Les petits ions positifs sont toujours plus nombreux que les négatifs. (Rapport moyen 1,18.)

Gros ions. — Un maximum net à 9^h, un autre faible à 1^h; 2 minima comparables vers 17^h et 5^h.

Noyaux de condensation. — Valeurs relativement faibles la nuit, fortes le jour. Variation à un maximum vers 13^h et un minimum vers 5^h.

Pendant cette période correspondant au milieu de l'hiver, on trouve encore une parenté nette entre les variations diurnes de λ et de n, et une variation inverse pour N. L'amplitude relative de la variation pour tous les éléments est voisine de 1/4.

3. *Mois d'octobre.* — La variation diurne pendant ce mois diffère un peu de celle de la période d'été et se rapproche de celle de la période d'hiver; elle semble marquer un régime de transition.

En résumé, à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt, au niveau du sol, tous les éléments étudiés subissent d'amples variations pendant la journée. Ces variations relativement simples (surtout l'été) sont assez constantes d'un

jour à l'autre; elles sont en relation très étroite entre elles surtout pour λ, n, N. Il semble que l'ionisation de l'air s'y montre plus simple qu'en d'autres lieux, ce qui est peut-être dû à l'isolement de l'Observatoire dans l'immense forêt d'Orléans; celle-ci constitue un milieu assez homogène qui peut amortir les variations brusques.

PHYSIOLOGIE. — *De l'existence d'un antagonisme entre la thyroxine et les vitamines.* Note [1] de Mlle **A.-M. de la Bernardie**, présentée par M. Richard Fosse.

Depuis quelque temps, un certain nombre de physiologistes, d'histologistes et de médecins ont relevé des preuves de l'existence d'un antagonisme entre l'activité thyroïdienne et les propriétés de diverses vitamines. En particulier, l'on a affirmé, mais aussi nié, que certains facteurs vitaminiques s'opposaient aux réactions les plus caractéristiques de l'organisme à la surcharge par la thyroïde : la hausse des dépenses énergétiques, l'apparition ou le renforcement de la créatinurie. Nous discuterons ailleurs la portée des faits invoqués. Disons dès maintenant que, pour tout ce qui touche à la créatinurie, ils ne nous ont point paru de nature à entraîner une conviction. Nous avons, en conséquence, décidé de reprendre l'étude de ce problème.

Les animaux utilisés (rats mâles) sont tout d'abord amenés et maintenus, par un régime approprié, au niveau minimum de dépense azotée endogène spécifique; dans un second temps, ils reçoivent de la thyroxine; dans un troisième, ou bien on continue la seule administration de l'hormone (exp. témoin), ou bien on l'introduit simultanément avec une vitamine. On évalue ensuite, pour chaque période, la moyenne quotidienne de la créatinine rejetée, en fonction du poids corporel, et de la créatine excrétée, soit en fonction du poids, soit par rapport à l'excrétion azotée totale.

Dans un prochain Mémoire seront consignés les résultats des très nombreuses expériences ainsi faites. Le tableau ci-contre donne, pour chaque vitamine étudiée, un exemple des constatations faites.

(1) Séance du 3 avril 1939.

		Prépériode (D.A.E.S.).	Période à thyroxine seule.	Période à thyroxine et vitamine.
Thyroxyne seule dans les deux dernières périodes.	N créatinine par kg (24 h.)...	14,2	14,5	14,6
	N créatine » ...	2,0	12,7	17,7
	N créatine par 100^{mg} N total.	1,3	7,4	7,6
Facteur A (1500 unités).	N créatinine par kg (24 h.)...	11,7	12,0	12,9
	N créatine » ...	8,7	20,3	15,6
	N créatine par 100^{mg} N total.	3,5	7,5	4,5
Facteur B_1 (10^{mg} aneurine).	N créatinine par kg (24 h.)...	13,0	14,7	14,7
	N créatine » ...	3,3	16,8	7,5
	N créatine par 100^{mg} N total.	1,6	7,5	5,5
Facteur B_2 ($0^{mg},5$ lactoflavine).	N créatinine par kg (24 h.)...	14,2	16,6	18,3
	N créatine » ...	4,7	14,5	16,0
	N créatine par 100^{mg} N total.	2,0	5,9	2,1
Facteur P (3^{mg} am. nicotinique).	N créatinine par kg (24 h.)...	13,8	15,7	16,1
	N créatine » ...	6,5	13,1	14,2
	N créatine par 100^{mg} N total.	2,4	5,1	4,8
Facteur C (10^{mg} ac. ascorbique).	N créatinine par kg (24 h.)...	13,0	12,9	12,9
	N créatine » ...	3,3	24,4	10,9
	N créatine par 100^{mg} N total.	1,2	7,4	4,9

Ces constatations peuvent se résumer ainsi :

L'administration prolongée de thyroxine seule provoque une hausse continue de l'excrétion de créatine, calculée par rapport au poids de l'animal. En revanche, la part prise par N de la créatine au rejet de N total (ce dernier s'élevant parfois fortement dans la deuxième période du traitement) ne varie pas; on en peut conclure qu'il existe, parmi les déchets protidiques, une proportion constante de générateurs éventuels de créatine.

La surcharge en facteur P pendant la poursuite du traitement thyroxinien ne modifie en rien l'évolution des phénomènes.

La surcharge en facteur A, B_1 et C ne touche point à l'excrétion de la créatinine, mais atténue, et parfois fortement, la créatinurie. Comme, d'autre part, nous nous sommes assurée que ces facteurs, à eux seuls, n'apportent aucune modification de la créatinurie endogène, une action antagoniste de la thyroxine paraît indéniable; son mécanisme reste entièrement à étudier.

Le facteur B_2 ne modifie pas l'excrétion de la créatine par rapport au

poids; la chute observée dans la part prise par N créatinique à l'excrétion de N total tient au fait que cette dernière a triplé sous l'influence de la lactoflavine. Nous apporterons à bref délai les résultats d'une étude détaillée de ce dernier phénomène.

Enfin, il convient d'insister une fois de plus sur l'indépendance complète des excrétions de créatinine et de créatine; les hausses et les chutes considérables de celle-ci n'étant accompagnées, ou par aucune modification de celle-là, ou par une variation médiocre et de même sens. C'est là une nouvelle justification de la manière de voir défendue par Terroine et d'après laquelle il faut assigner des origines distinctes à la créatinine et à la créatine de l'urine.

MICROBIOLOGIE. — *Perte totale de l'action pathogène de* B. typhi murium, *administré par voie buccale, après culture prolongée dans des milieux lécithinés.* Note [1] de MM. **Baruch Samuel Levin** et **Leo Olitzki**, présentée par M. Charles Achard.

La culture de plusieurs espèces microbiennes, appartenant au groupe *Typhus-Coli* et au groupe *dysentérique* dans un milieu nutritif contenant de la lécithine colloïdale, entraîne après 100 passages une diminution marquée de l'action pathogène de ces bactéries pour la souris [2].

En continuant nos recherches nous avons pu observer que 230 passages quotidiens, effectués en cinq séries dans des conditions différentes, sur bouillon contenant entre 0,2 et 4 pour 100 de lécithine, ont amené dans cinq cas la perte totale du pouvoir pathogène de *B. typhi murium* (B. Aertryke), administré par voie buccale. Par contre, après 230 passages sur bouillon nutritif non additionné de lécithine, la souche témoin a gardé en principe les propriétés hautement pathogènes et infectantes de la *souche mère*, tout en montrant une légère atténuation.

En n'employant qu'une lécithine purifiée à un haut degré, possédant des propriétés antilytiques très prononcées et des propriétés lytiques très réduites [3], on n'observe pas l'action bactériolytique de la lécithine en fortes concentrations, signalée par de

---

[1] Séance du 3 avril 1939.

[2] B. S. Levin et L. Olitzki, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1261.

[3] B. S. Levin, *Action des Lipoïdes sur les phénomènes de la lyse*, Paris, 1936 (en collaboration avec Iwo Lominski, I. Magnat, G. Piffault et A. Rogozinski).

nombreux auteurs et probablement due à l'emploi de lécithines décomposées. Pourvu que les passages soient effectués quotidiennement, on observe même une stimulation de développement des bactéries cultivées en milieu lécithiné.

Expériences. — En décrivant nos expériences nous accolerons la lettre L au nom de cultures microbiennes atténuées par la culture sur des milieux lécithinés.

I. Cent souris d'expérience (animaux mâles, pesant 20^{g} environ), sont mis par lots de 10, en cages séparées. Cinquante souris ont à leur disposition, pendant 8 jours (mort des premiers témoins) comme seule boisson, 5^{cm^3} d'une culture de 24 heures diluée dans 10^{cm^3} d'eau, provenant d'une des cinq souches L. Les autres cinq groupes reçoivent des cultures correspondantes, mais chez lesquelles le dernier passage a été effectué sur bouillon non lécithiné. Au bout de 38 et 50 jours on sacrifie une partie des animaux et l'on fait la culture du sang et des organes. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après.

II. Trois groupes de souris témoins du même poids et du même sexe sont infectés dans les mêmes conditions avec la *souche mère*, à partir de laquelle les passages sur milieu lécithiné ont été effectués. Cette souche est maintenue sur gélose et rarement repiquée.

Résultats. — 1° Durant toute la durée de l'expérience aucun animal infecté avec *B. typhi murium* L (230ᵉ passage) n'a succombé ni ne paraissait malade. Ces résultats sont maintenus en infectant les souris avec des bactéries L, dont le dernier passage a été effectué sur bouillon non lécithiné. Tous les animaux sont redevenus stériles 50 jours après le commencement de l'expérience, c'est-à-dire 42 jours après la dernière infection.

2° Chez les témoins par contre, le premier animal est mort au bout de 8 jours. Au bout de 10 jours 50 pour 100 et au bout de 18 jours, tous les animaux ont succombé. A partir du troisième jour après le début de l'expérience, les animaux témoins ont tous montré des signes d'une grave maladie.

Les souches microbiennes employées dans nos expériences sont désignées dans le tableau par le système suivant :

0,2 L 230/*ae* indique le 230ᵉ passage sur bouillon lécithiné à 0,2 pour 100 en aérobiose; le dénominateur *an* indiquerait que les passages ont été effectués en anaérobiose et le dénominateur *ex* montre que les cultures ont été faites sur bouillon qui a été délipoidisé avant l'addition de la lécithine pour éliminer une action possible des lipoïdes contenues dans le bouillon ordinaire.

Résultats de l'examen bactériologique du sang et des organes des animaux infectés.

I. Souches bactériennes...	A, avec *B. typhi murium* L en bouillon lécithiné				B, avec *B. typhi murium* L ramené sur bouillon ordinaire			
N°	animaux morts	culture du sang +	culture des organes +	stérils	animaux morts	culture du sang +	culture des organes +	stérils
1. $\frac{0,2\ L\ 230}{ae}$	0/5	0/5	1/5	4/5	0/5	0/5	0/5	0/5
2. $\frac{0,2\ L\ 230}{an}$	0/5	0/5	2/5	3/5	0/5	0/5	0/5	5/5
3. $\frac{1\ L\ 230}{ae}$	0/5	0/5	0/5	5/5	0/5	0/5	0/5	5/5
4. $\frac{4\ L\ 230}{ae}$	0/5	0/5	0/5	5/5	0/5	0/5	0/5	5/5
5. $\frac{4\ L\ 230}{ex}$	0/5	0/5	1/5	1/5	0/5	0/5	1/5	4/5
Résultats après 38 jours, souches nos 1-5......	0/25	0/25	4/25	21/25	0/25	0/25	1/25	24/25
Résultats après 50 jonrs, souches nos 1-5.......	0/25	0/25	0/25	25/25	0/25	0/25	0/25	25/15
II. Souche mère.								
Témoin................	30/30 morts après 18 jours.							

Le numérateur indique, suivant le cas, le nombre des animaux morts, infectés ou stériles. Le dénominateur indique le nombre des animaux mis en expérience.

Aujourd'hui, après 600 passages des souches L, l'atténuation est toujours en progression, les animaux redevenant stériles dans un délai de plus en plus bref. Par contre les animaux survivants à une infection légère avec des bactéries témoins, restent porteurs de germes pendant plusieurs mois et, mis avec des animaux neufs, peuvent déclencher des épidémies.

L'agglutinabilité de la plupart des souches L n'était pas diminuée vis-à-vis du sérum obtenu par des souches témoins correspondantes ainsi que leur pouvoir de produire des agglutinines O et H.

Les détails de nos observations, concernant jusqu'ici plus de 4000 animaux, seront publiés dans un autre Recueil.

La séance est levée à 15h20m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 20 mars 1939.)

Note de M. *André Guinier*, La diffusion des rayons X par les cristaux et les corps microcristallisés :

Page 895, intervertir les légendes des deux figures.

Note de Mme *Marie-Élisa Rumpf-Nordmann*, Contribution à l'étude des permolybdates :

Page 910, ligne 16, *au lieu de* $Mo^2O^8(NH^4)^2$, *lire* $Mo^4O^{15}(NH^4)^2$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1939.

Traité du Calcul des Probabilités et de ses applications. Tome II. Les applications de la théorie des probabilités aux sciences mathématiques et aux sciences physiques. Fascicule V. *Mécanique statistique quantique,* par Francis Perrin. Paris, Gauthier-Villars, 1939; 1 vol. 25^{cm}.

L'état de l'industrie du papier en France à la veille de la Révolution (*d'après un manuscrit inédit d'Étienne de Montgolfier*), par Charles Cabanes. Extrait de la *Revue des questions historiques.* Paris, 1939; 1 fasc. 22^{cm},5.

Supplément à la flore générale de l'Indochine. Tome I. Fascicule II. *Berbéridacées, Lardizabalacées, Nymphéacées, Papavéracées, Fumariacées, Crucifères, Capparidacées, Violacées, Bixacées, Pittasporacées, Xanthophyllacées, Polygalacées,* par F. Gagnepain. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, Phanérogamie, 1939; 1 vol. 25^{cm}.

Parcs nationaux du Congo belge. Charleroi, G. Delacre et Sœur, S. N. C., 1938; 1 fasc. 23^{cm},5.

Problèmes de la vision, par Armand de Gramont, in *Bibliothèque de Philosophie scientifique*. Paris, Librairie Flammarion, 1939; 1 vol. 19cm,5.

Une épopée indienne. Les Araucans du Chili, par le R. P. Émile Housse. Paris, Librairie Plon, 1939; 1 vol. 20cm,5.

Société royale d'agriculture. *Les blés égyptiens. Classification botanique*, par Aziz Fikry. Extrait du *Bulletin de l'Union des agriculteurs d'Égypte*. Paris, 1938; 1 fasc. 23cm.

Aperçu général sur la végétation du Maroc. Commentaire de la Carte phytogéographique du Maroc 1/1500000e, par Louis Emberger. Berne, Éditions Hans Huber, 1939; 1 vol. 23cm.

Inauguration officielle de la Cathédrale de Reims. Fêtes et cérémonies des 9 *et* 10 *juillet* 1938, édité par les soins du Comité d'organisation de l'inauguration de la cathédrale de Reims. Reims, Imprimerie du Nord-Est, 1938; 1 vol. 30cm.

1587-1937 *Hortus Academicus Lugduno-Batavus the development of the gardens of Leyden University*, par H. Veendorp et L. G. M. Baas Becking. Harlemi, Typographia enschedaiana, 1938; 1 vol. 26cm.

Index generalis, dix-huitième année, dirigé par Simone de Montessus de Ballore. Paris, Masson et Cie, 1939; 1 vol. 19cm.

Université de Paris. Institut d'Histoire des sciences et des techniques et de leurs rapports avec l'histoire des idées et de la civilisation. *Le bitume a-t-il été utilisé dans la haute antiquité égyptienne ?* par Paul Woog. Extrait du recueil *Thalès* de 1936. Paris, Librairie Félix Alcan, 1936; 1 fasc. 23cm.

Aperçus phytosociologiques sur le département du Var, par René Salgues. Extrait des *Annales de la Société d'histoire naturelle*. Toulon, Imprimerie Cabasson, 1938; 1 fasc. 24cm.

